

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
Departamento de Ingeniería Química



**PREPARACIÓN Y SÍNTESIS DE MATERIALES
ADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE
CONTAMINANTES EN EFLUENTES ACUOSOS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

José Galán del Álamo

Bajo la dirección de los doctores

**Araceli Rodríguez Rodríguez
José María Gómez Martín]**

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



PREPARACIÓN Y SÍNTESIS DE MATERIALES
ADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE
CONTAMINANTES EN EFLUENTES ACUOSOS

TESIS DOCTORAL

JOSÉ GALÁN DEL ÁLAMO

Madrid, 2013

DÑA. ARACELI RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ Y D. JOSÉ MARÍA GÓMEZ MARTÍN,
PROFESORES TITULARES DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “*Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos*” constituye la Tesis Doctoral que presenta el ingeniero químico José Galán del Álamo para optar al título de Doctor y que ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, bajo su dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid a 18
de Abril de 2013.

Dña. Araceli Rodríguez Rodríguez

D. José María Gómez Martín

En ésta, como en toda tesis doctoral, son muchas las personas a las que hay que agradecer su apoyo, porque sin ellas no podría haber finalizado con éxito esta importante etapa de mi vida.

En primer lugar, quisiera dar las gracias a mis directores de tesis, la Dra. Araceli Rodríguez y el Dr. José María Gómez, por sus consejos, confianza y ayuda, por compartir sus conocimientos, por impulsarme a la reflexión y ayudarme en la comprensión de los resultados; sin ellos está claro que esta tesis no hubiera sido posible; creo que desde el principio, aunque mejorando mucho a lo largo del camino, hemos sido un buen equipo, que ha encajado bien tanto en lo personal como en lo profesional.

Sin embargo, debe quedar claro que no todo el mérito es nuestro, ya que este trabajo ha sido realizado gracias a la colaboración de todos los integrantes del grupo de Catálisis y Procesos de Separación, tanto de los miembros “senior” como de los “junior”, algunos compañeros en el presente y otros que ya se han marchado, y sin olvidarme del “PAS”, ya que todos ellos han estado dispuestos a echarme una mano siempre que los he necesitado.

Quiero agradecer también su apoyo a la Dra. María Dolores Romero, quién me dio la oportunidad de trabajar en el departamento en el 2008. Y en esta etapa inicial fue también fundamental la presencia de Ismael Díaz y María Mestanza. Ellos, junto con el Dr. Juan García, me han transmitido su ilusión por la investigación, la paciencia necesaria y no pocos conocimientos.

No quiero quedarme sin una especial mención a mis compañeros de batalla, Abel, Silvia y Victoria, que han estado a mi lado siempre que les he necesitado, todos los días; gracias por conocerme y por soportarme en los malos momentos. Y gracias en general a todos mis compañeros (Alicia, Álvaro, Ana, César, Eduardo, Goretti, Ismael, Jesús, José Antonio, José Luis, Kike, Mamen, M^aÁngeles, Manolo, Miguelón, etc) por su ayuda y apoyo, y por hacerme disfrutar aún más de esta etapa.

Me gustaría también agradecer al Dr. Gavin Walker y el Dr. Stephen Allen, de Queen's University en Belfast, la oportunidad de haber trabajado con ellos, aprender a su lado y crecer en lo personal y en lo profesional. Como buenos norirlandeses siempre estuvieron dispuestos a ayudarme y darme buenos consejos, al igual que el resto de compañeros de laboratorio, especialmente Emma y Yoann.

Finalmente, he de dedicar un agradecimiento a todos aquellos que me han ayudado personalmente a superar esta etapa de mi vida, tanto a mi familia como a mis amigos. Gracias a mis padres por su ayuda y entrega. A mis hermanos por sus palabras de ánimo. A mis sobrinos por su inagotable alegría. Y a todos esos buenos amigos que han estado a mi lado, hasta en los momentos de malhumor, estrés y frustración.

Lo dicho, muchas gracias a todos porque esta tesis ha sido un trabajo de equipo.

José

ÍNDICE

1. <u>RESUMEN</u>	1
2. <u>INTRODUCCIÓN</u>	19
2.1 PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS RESIDUALES	23
2.2 COLORANTES: PIGMENTOS Y TINTES	24
2.2.3 <u>Generalidades sobre los colorantes</u>	24
2.2.4 <u>Clasificación de los colorantes según su estructura química</u>	26
2.2.5 <u>Clasificación de los colorantes según su modo de aplicación</u>	27
2.3 TRATAMIENTOS DE LAS AGUAS RESIDUALES COLOREADAS	28
2.4 ADSORCIÓN	30
2.5 ADSORBENTES	42
2.5.1 <u>Gel de sílice</u>	43
2.5.2 <u>Silicatos mesoporosos de estructura ordenada</u>	45
2.5.3 <u>Carbón activado</u>	50
2.6 CARBONES MESOPOROSOS	53
2.6.1 <u>Carbones mesoporosos ordenados (OMCs)</u>	58
2.6.2 <u>Carbones mesoporosos desordenados (DMCs)</u>	61
2.6.3 <u>Adsorción de colorantes sobre carbones mesoporosos</u>	63
2.7 OBJETIVO Y ALCANCE	65
3. <u>MATERIALES Y PROCEDIMIENTO</u>	67
3.1. MATERIALES	71
3.1.1 <u>Adsorbentes comerciales</u>	71
3.1.2 <u>Síntesis de SBA-15</u>	71
3.1.3 <u>Síntesis de carbones mesoporosos</u>	71
3.1.4 <u>Modificación de los adsorbentes</u>	72
3.1.5 <u>Adsorción de colorantes</u>	72
3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	74
3.2.1 <u>Síntesis de SBA-15</u>	74
3.2.2 <u>Síntesis de carbones mesoporosos</u>	77
3.2.2.1 <u>Síntesis del carbón mesoporoso de referencia</u>	77
3.2.2.2 <u>Optimización de la síntesis de carbones mesoporosos</u>	79
3.2.3 <u>Modificación de los adsorbentes</u>	82

3.2.4.	<u>Caracterización de materiales</u>	83
3.2.4.1.	Isotermas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77K	83
3.2.4.2.	Fluorescencia de rayos X (FRX).....	85
3.2.4.3.	Difracción de rayos X (DRX).....	85
3.2.4.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	87
3.2.4.5.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	87
3.2.4.6.	Potencial zeta y punto isoelectrico.....	88
3.2.5.	<u>Adsorción de colorantes</u>	90
3.2.5.1	Experimentos en discontinuo.....	90
3.2.5.1.1.	<i>Instalación experimental</i>	91
3.2.5.1.2.	<i>Procedimiento experimental</i>	91
3.2.5.2	Experimentos en continuo	94
3.2.5.3.1.	<i>Instalación experimental</i>	94
3.2.5.3.2.	<i>Procedimiento experimental</i>	95
3.2.6.	<u>Oxidación húmeda</u>	96
3.2.6.1.	Regeneración de adsorbentes.....	96
3.2.6.2.	Oxidación Fenton.....	99
4.	<u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	101
4.1.	MATERIALES SILICEOS	105
4.1.1	<u>Selección de las condiciones de síntesis de SBA – 15</u>	105
4.1.2	<u>Caracterización de materiales adsorbentes</u>	108
4.1.2.3.	Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K	108
4.1.2.4.	Fluorescencia de rayos X (FRX).....	110
4.1.2.5.	Difracción de rayos X (DRX).....	111
4.1.2.6.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	112
4.1.2.7.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	113
4.1.2.8.	Potencial zeta en fase líquida.....	114
4.1.3	<u>Adsorción de colorantes</u>	115
4.1.3.1.	Cinética	116
4.1.3.2.	Influencia del pH.....	117
4.1.3.3.	Isotermas de adsorción	119
4.1.3.4.	Modelado de las isotermas de adsorción.....	124
4.1.3.5.	Ampliación del intervalo de concentración	128
4.1.3.6.	Influencia de la fuerza iónica.....	131
4.1.3.7.	Adsorción a pH controlado	134
4.1.3.8.	Desorción por variación del pH	138
4.1.3.9.	Influencia del tamaño de poro y el tamaño de partícula.....	139
4.2	MATERIALES CARBONOSOS	147
4.2.1	<u>Síntesis del carbón mesoporoso de referencia: MCSG60</u>	147
4.2.2	<u>Adsorción de azul de metileno sobre MCSG60 en discontinuo</u>	152
4.2.2.1.	Cinética.....	153
4.2.2.2.	Influencia del pH.....	154
4.2.2.3.	Isoterma de adsorción.....	158
4.2.2.4.	Influencia de la fuerza iónica.....	161

4.2.3	<u>Adsorción de azul de metileno sobre MCSG60 en lecho fijo</u>	164
4.2.3.1.	Efecto del caudal tratado.	165
4.2.3.2.	Efecto de la longitud de lecho.....	167
4.2.3.3.	Efecto de la concentración de entrada.....	168
4.2.3.4.	Efecto del diámetro de columna	170
4.2.3.5.	Ajuste a modelos teóricos.....	172
4.2.3.6.	Predicción de curvas de equilibrio.....	176
4.2.4	<u>Adsorción de colorantes reactivos sobre MCSG60</u>	179
4.2.4.1.	Cinética.....	179
4.2.4.2.	Influencia del pH.	180
4.2.4.3.	Isotermas a temperatura ambiente.	181
4.2.4.3.1.	<i>Naphthol Blue Black</i>	181
4.2.4.3.2.	<i>Reactive Black 5</i>	182
4.2.4.3.3.	<i>Remazol Brilliant Blue R</i>	183
4.2.4.4.	Adsorción en lecho fijo.....	185
4.2.5	<u>Optimización de la síntesis de carbones mesoporosos</u>	188
4.2.5.1.	Selección de las condiciones de síntesis	189
4.2.5.2.	Selección del material plantilla.....	196
4.2.5.3.	Comparación entre distintas fuentes de gel de sílice.....	207
4.2.5.4.	Síntesis del carbón mesoporoso óptimo.....	213
4.2.6	<u>Funcionalización en fase gas de los carbones mesoporosos</u>	214
4.2.7	<u>Ciclos combinados adsorción–oxidación (ADOX)</u>	220
4.2.8	<u>Oxidación húmeda según el método Fenton</u>	224
4.2.8.1.	Síntesis del catalizador para oxidación húmeda Fenton.....	224
4.2.8.2.	Eliminación de azul de metileno con MCSG60Fe.	226
4.2.8.2.1.	<i>Cinética</i>	226
4.2.8.2.2.	<i>Influencia del pH</i>	227
4.2.8.2.3.	<i>Influencia de la masa de MCSG60Fe</i>	228
4.2.8.3.	Eliminación de azul de metileno con MCSG60Fe y H ₂ O ₂ (Fenton).	230
4.2.8.3.1.	<i>Estudios preliminares</i>	230
4.2.8.3.2.	<i>Cinética</i>	232
4.2.8.3.3.	<i>Influencia del pH</i>	233
4.2.8.3.4.	<i>Influencia cantidad de H₂O₂</i>	234
4.2.8.3.5.	<i>Influencia de la masa de catalizador</i>	235
5.	<u>CONCLUSIONES</u>	237
6.	<u>RECOMENDACIONES</u>	241
7.	<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	243
8.	<u>ANEXOS</u>	259

1. RESUMEN

RESUMEN.

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación que se está desarrollando desde hace varios años en el grupo de investigación de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS) del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid. Esta línea de investigación se enmarca en el tratamiento de efluentes acuosos con contaminantes no biodegradables y se ha desarrollado dentro del marco de diferentes proyectos, como son REMTAVARES (Red madrileña de tratamientos avanzados para aguas residuales con contaminantes no biodegradables) de la Comunidad de Madrid y TRAGUA (Tratamiento y Reutilización de aguas residuales para un desarrollo sostenible) del Ministerio de Economía y Competitividad. El presente trabajo está enfocado hacia el estudio de la eliminación de colorantes en aguas industriales y se ha desarrollado dentro del proyecto ADOX (Procesos combinados de adsorción y oxidación húmeda para el tratamiento de aguas residuales de industrias de impresión y artes gráficas) del Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2008-02728).

El sector industrial consume y contamina una gran cantidad de agua, siendo responsable del vertido de desechos peligrosos. Por ello, es fundamental llevar a cabo un correcto tratamiento de las aguas residuales en el sector industrial, y más aún en países donde los recursos hídricos son escasos, como sucede en España.

Uno de los contaminantes que está sufriendo grandes restricciones en su vertido son los colorantes, debido al carácter tóxico y mutagénico de muchos de ellos. Los colorantes son ampliamente utilizados en numerosas industrias: alimentaria, agrícola, cuero, tintes de pelo, etc., pero su mayor consumo se produce en industrias textiles y de artes gráficas.

La mayor dificultad que presenta el tratamiento de estos vertidos se debe a que los colorantes son compuestos resistentes a la digestión aerobia, a los tratamientos térmicos y a los agentes oxidantes convencionales. Por ello, en las últimas décadas se han intentado desarrollar tratamientos físicos, químicos y biológicos, que sean eficaces para la decoloración de las aguas residuales.

De entre las distintas técnicas disponibles, cabe destacar la adsorción, que ofrece buenos resultados en la eliminación de una amplia variedad de colorantes y presenta importantes ventajas: elevada calidad de efluente tratado, bajo coste de operación, baja sensibilidad a los tóxicos, etc.

El adsorbente más empleado es el carbón activado, debido a su elevada capacidad de adsorción. Sin embargo, este presenta un coste relativamente elevado y difícil regeneración, por lo que en la actualidad los esfuerzos están enfocados a encontrar otros materiales más baratos o fácilmente regenerables para la eliminación de colorantes.

En esta memoria se presentan los resultados obtenidos en la eliminación de colorantes en efluentes acuosos mediante la adsorción sobre materiales mesoporosos. Se ha empleado un colorante catiónico modelo: *Azul de Metileno* (MB), y varios colorantes aniónicos: *Acid Blue 161* (AB161), *Naphthol Blue Black* (NBB), *Remazol Brilliant Blue R* (RBBR) y *Reactive Black 5* (RB5). Los materiales utilizados como adsorbentes han sido gel de sílice, SBA-15 y carbones mesoporosos obtenidos empleando gel de sílice como plantilla. Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en tanque operando en discontinuo y en continuo en columnas de lecho fijo. Para la caracterización de los adsorbentes empleados se utilizaron diferentes técnicas: isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno, difracción de rayos X, medida del potencial zeta, fluorescencia de rayos X, y microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM).

Los carbones mesoporosos son unos adsorbentes muy eficaces y versátiles, ya que poseen una alta capacidad de adsorción para adsorbatos de muy distinta naturaleza y en condiciones variadas. Por este motivo, el presente trabajo se orientó hacia el estudio de los procesos de adsorción sobre estos materiales y su síntesis.

En primer lugar se llevó a cabo el estudio de la adsorción de azul de metileno sobre materiales silíceos mesoporosos. Se seleccionaron el gel de sílice y la SBA-15 por ser materiales con un tamaño de poro lo suficientemente amplio para la adsorción de moléculas de gran tamaño como son los colorantes y una elevada superficie específica y volumen de poros. El azul de metileno fue empleado como compuesto modelo debido a que se trata de un colorante ampliamente utilizado como indican las numerosas las publicaciones donde se aborda su adsorción sobre distintos materiales.

Los materiales silíceos resultaron poco atractivos para su uso como adsorbentes en la eliminación de azul de metileno, excepto en el tratamiento de efluentes con elevada fuerza iónica. Sólo en estos casos el uso de estos materiales como adsorbentes de colorantes resulta interesante, ya que la capacidad de adsorción llegó a ser cinco veces superior a la alcanzada en medios no iónicos (hasta más de 100 mg/g en medio tamponado frente a 20 mg/g en agua MilliQ).

Por ello, y ya que los materiales carbonosos resultan muy eficaces en el tratamiento de efluentes coloreados, se decidió llevar a cabo la síntesis de carbones mesoporosos usando como fuente de carbono sacarosa y como plantilla gel de sílice. El objetivo fue obtener carbones con un tamaño de poro mucho mayor que el carbón activado comercial, para favorecer la cinética del proceso de adsorción de los colorantes y facilitar posibles tratamientos de regeneración posteriores para la reutilización del adsorbente en ciclos sucesivos.

Los carbones mesoporosos sintetizados mostraron una gran capacidad para la eliminación de distintos colorantes, tanto en el caso del compuesto modelo (azul de metileno), como del resto de colorantes empleados (NBB, RB5 y RBBR). De esta forma, la capacidad de adsorción del azul de metileno en el intervalo de concentraciones trabajo es mucho mayor en los carbones mesoporosos ($q_e > 200\text{mg/g}$) que en sus homólogos silíceos ($q_e < 25\text{mg/g}$). Además, la cinética del proceso de adsorción es rápida para todos los colorantes estudiados en los carbones mesoporosos. De este modo, se elimina el principal inconveniente asociado al carbón activado que es el elevado tiempo de operación requerido en los procesos de adsorción. Además, el hecho de que la capacidad de adsorción de los carbones mesoporosos para retener colorantes de naturaleza tan diferente como el NBB ($q_e = 270\text{ mg/g}$), RB5 ($q_e = 200\text{ mg/g}$) y el RBBR ($q_e = 280\text{ mg/g}$) sea en todos los casos muy elevada, evidencia la versatilidad del adsorbente.

También es importante señalar que la fuerza iónica no tiene apenas influencia en la capacidad de adsorción de azul de metileno sobre los materiales carbonosos, lo que contrasta con lo observado en los materiales silíceos empleados. Esto mismo sucede en el caso del pH, que sólo resultó una variable determinante en el caso de los materiales silíceos.

En los experimentos de adsorción en lecho fijo, los carbones mesoporosos también demostraron una alta eficacia para el tratamiento de efluentes coloreados de distinta naturaleza en procesos continuos, lo que evidencia su aplicabilidad en el ámbito industrial para el tratamiento de aguas residuales de industrias textiles y de artes gráficas. Las condiciones más favorables de operación son bajo caudal ($0,06\text{L/h}$), elevada longitud de lecho ($6,7\text{cm}$), baja concentración de entrada (8mg/L) y pequeño diámetro de columna ($0,4\text{cm}$).

Por este motivo, se procedió a optimizar el proceso de síntesis de los carbones mesoporosos para obtener un material con una mayor capacidad de adsorción y menor coste. Para ello, se estudió la influencia de las distintas variables de síntesis y del material empleado como plantilla silícea. Las condiciones óptimas para la síntesis de carbones mesoporosos con una alta capacidad de adsorción de azul de metileno, elevada superficie específica y gran volumen de poro son el empleo de una plantilla de gel de sílice con un tamaño de poro medio de 150Å y un tamaño de partícula entre 420–730µm, llevando a cabo la impregnación con una relación másica sacarosa/sílice igual a 1 en una única etapa (mejor adsorbente), y realizando la carbonización a 600°C durante 15min (menor coste).

Finalmente, tras lograr reducir el coste de la síntesis y mejorar las propiedades del adsorbente, el objetivo fue llevar a cabo un estudio sobre la regeneración de los carbones mesoporosos después de emplearlos en la adsorción de colorantes para de este modo permitir su reutilización en etapas sucesivas de tratamiento de efluentes coloreados. Para ello, se empleó la oxidación húmeda, proceso en el que el grupo de investigación había estado trabajando de forma paralela e independiente a la adsorción, para el tratamiento de aguas residuales coloreadas. Estos estudios responden al objetivo fundamental del proyecto ADOX (CTQ2008-02728), dentro del cual se enmarca el presente trabajo, que es el tratamiento de efluentes coloreados por medio de tratamientos combinados de adsorción y oxidación húmeda. Los procesos de oxidación húmeda permitieron la regeneración del adsorbente, especialmente si al material se incorpora previamente níquel, en cuyo caso se recuperó por completo la capacidad inicial. De esta forma, es posible emplear el material en sucesivos tratamientos de aguas residuales con una alta eficacia y sin menoscabo significativo de su capacidad de adsorción ciclo tras ciclo.

SUMMARY.

1. INTRODUCTION.

Dyes are widely used in numerous industries: textile, paper, food, cosmetics, pharmaceuticals, etc. The effluents from these industries usually contain dyes that can not be removed by conventional processes and they often have a high toxicity. Some of the most commonly used dyes and their metabolites are carcinogenic and pose a potential health hazard to all forms of life, and they are compounds that, without correct treatment, stabilize and remain in water for many years.

For all these reasons, colored effluents are a serious environmental problem and it is essential to develop a proper treatment processes. These technologies are based on physical, chemical or biological processes and the selection of the appropriate treatment will depend primarily on the nature of the pollutant, its concentration and the effluent flow.

Adsorption processes are popular in the treatment of wastewater due to low initial cost, high flexibility, simple design and operation, easy automation, lack of sensitivity to toxic pollutants and the possibility to operate at very low concentrations.

The nature of the adsorbent is crucial to the success of the process and it is therefore essential to select an adequate material. Various properties need to be considered: specific surface area, pore volume accessible for the adsorbate, stability and regeneration feasibility. Activated carbon is the most used adsorbent because of its high specific surface and chemical properties that provide it a high adsorption capacity for several compounds. However, it represents a relatively high cost and it is difficult to regenerate. Moreover, it is not very efficient for dye removal, because activated carbon is mainly a microporous material and dyes are large molecules. For these reasons, mesoporous materials may be a better alternative than activated carbon for dye removal. In this sense, materials such as silica gel, SBA-15 and disordered mesoporous carbons seem to be interesting because of these inherent properties. However, there is still a requirement to explore the use of these mesoporous materials for dye adsorption in order to maximize process efficiency. For this reason, this PhD thesis focuses on dye adsorption onto mesoporous materials, studying kinetics, pH and ionic strength influence and equilibrium adsorption isotherms in buffered and saline media. Siliceous (silica gel and SBA-15) and carbonaceous (disordered mesoporous carbon) mesoporous materials were tested as adsorbents for methylene blue removal.

Above the different materials used mesoporous carbons stands up as a good alternative to activated carbon in dye removal because they present high specific surface and pore volume, good chemical properties and wide pores. The larger pore size not only improves the adsorption kinetics but also makes much easier the adsorbent regeneration. For this reason, mesoporous were also tested for reactive dyes adsorption. Batch processes are not common in the wastewater treatment of industrial effluents, because they only are able to treat small volumes of effluents, whereas the bed column system has the advantage of operating continuous. In wastewater treatment, the most common system are fixed-bed adsorbers. Therefore, in order to predict the behaviour of dye adsorption onto the adsorbent selected in an industrial process, the adsorption potential of mesoporous carbon for dye removal was also evaluated in this PhD thesis by fixed-bed experiments, carried out in different micro-column that gave quick and accurate results simulating the bed performance for industrial systems for different experimental conditions (initial dye concentration, influent flow, bed-length). Also, the mesoporous carbons synthesis conditions were optimized in order to obtain the best adsorbent for dye removal and reduce its cost.

2. MATERIALS AND METHODS.

2.1. Materials.

The SBA-15, the silica gel and the disordered mesoporous carbon chosen as adsorbents have similar textural features. They have the pore size distribution in the mesoporous range, high surface area and high pore volume. Silica gel used in this study was Silica Gel 60 fine powder supplied by Fluka[®], and SBA-15 was synthesised using 313K as reaction temperature and employing tri-block copolymer EO₂₀PO₇₀EO₂₀ as structure director and tetraethyl orthosilicate as silica source, both from Sigma-Aldrich. The disordered mesoporous carbon was synthesized using different silica gel (from Fluka and Sigma-Aldrich) as template and sucrose from Sigma-Aldrich as carbon source. They were synthesis using the replica method with three steps: impregnation of silica gel with an aqueous solution containing sucrose, carbonization at high temperatures (500–1000 °C) at nitrogen atmosphere, and template removal using an hydrofluoric acid solution (25 wt%).

The dye used as probe molecule was Methylene Blue (MB) from Sigma-Aldrich. The reactive dyes were also used in adsorption experiments onto mesoporous carbons: Naphthol Blue Black (NBB), Reactive Black 5 (RB5) and Remazol Brilliant Blue R (RBBR), all from Sigma-Aldrich.

2.2. Textural properties characterization.

N₂ adsorption–desorption isotherm was obtained at 77 K using a Micromeritics ASAP 2020. Total surface area and pore volume were determined using the BET (Brunauer–Emmett–Teller) equation and the single point method, respectively. Pore size distribution (PSD) curves were calculated by BJH (Barrett–Joyner–Halenda) method.

2.3. Batch adsorption experiments.

The adsorption isotherms were performed by batch adsorption experimental methods, using a thermoshaker bath with temperature and shaking speed control. When the equilibrium time was reached, the adsorbent was separated by centrifugation and then an aliquot of the supernatant was taken to measure the dye concentration. The amount of adsorbed dye was determined by mass balance from dye concentrations before and after adsorption, which were measured using a UV – Vis spectrometer (Lambda 35, Perkin Elmer), according to the Lambert-Beer law ($ABS(\lambda) = \epsilon_{\lambda} \cdot C \cdot l$) and preliminary calibrations. In order to study the influence of the initial pH, it was adjusted by means of NaOH or HCl 0.01M solutions. In the experiments to study the influence of ionic strength, a certain amount of Na₂PO₄ (buffered medium) or NaCl (saline medium) was added.

2.4. Fixed-bed studies.

The column tests were carried out in 3 different micro-columns: one micro-glass cylindrical column (ECOPLUS KRONLAD) with 0,5 cm inside diameter and two stainless steel columns with 0,4 cm and 1 cm inside diameter. The length of all of them was 20 cm. Columns studies were based in the small column test (Rapid Small Scale Column Test: RSSCT) developed by B. Crittenden in 1991 to predict the adsorption of organic compounds in activated carbon. This system consumes less time, material and water than a pilot column system and allows scaling down a large column assuming that the surface diffusivity is proportional to adsorbent particle size and selecting an adequate particle size in order to have similar mass transfer and hydrodynamic characteristics.

Uniform inlet flow of the solution into the column was maintained by an HPLC pump (SSI Lab Alliance) with flow rates control and autoflushTM piston wash, which takes the effluent from a 5L beaker fill with the initial dye solution. The column outlet was connected with a flow cell (V=0.5mL) inside of the spectrophotometer, and this cell was connected also with a 5L beaker for collecting the wastewater. The absorbance readings were taken in the spectrophotometer each minute after the concentration remains stable or it reached the 95% of the initial one. For the connections, Teflon tubes were used.

2.5. Wet oxidation processes.

Regeneration experiments by wet oxidation were used in order to recover the mesoporous carbons adsorption capacity after the adsorption process. They were carried out inside a high pressure steel reactor at high temperature (150°C) and pressure (50bar) during 8h. In order to achieve higher efficiency mesoporous carbons impregnated with nickel were used. The impregnation was carried out at incipient humidity using $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ as metal source.

The mesoporous carbons were also used in Fenton oxidation processes. Before that, the material was impregnated with iron, using FeCl_2 as metal source. Using this material oxidation process at room temperature and atmospheric pressure in presence and absence of hydrogen peroxide were carried out. In this experiments it was studied the process kinetics and the influence of pH, catalyst amount added and hydrogen peroxide concentration.

3. RESULTS AND DISCUSSION.

3.1. Characterization of the siliceous sorbents.

All the adsorbents exhibit the typical shape of a Type IV isotherm according to IUPAC classification, and present the characteristic hysteresis loop due to capillary condensation within mesopores. Silica gel and mesoporous carbons present a wide pore size distribution while the pore size distribution for SBA-15 is narrow with a mode of 68 Å. In all of the adsorbents most of the pores are larger than the molecular size of the dyes used and can be assumed that the dye molecules have access to majority of the adsorbents internal surface area.

3.2. Batch adsorption experiments: MB onto mesoporous materials.

3.2.1. Kinetics.

The equilibrium was established quickly in all the adsorbents and the equilibrium time was always less than 3 hours. The dye adsorption capacities for the carbonaceous materials ($q_e > 200\text{mg/g}$) were much higher than the ones for siliceous materials ($q_e < 25\text{mg/g}$). The external and internal mass transport resistances were not significant due to the experimental conditions: high speed stirring and pore size much larger than adsorbate molecule size ($< 15 \text{ Å}$).

3.2.2. *pH influence.*

A clear influence of pH on MB uptake was observed in the siliceous materials and the adsorption capacity strongly decreased working at acid pH (pH = 3). There was no significant influence of pH on dye uptake in the carbonaceous materials. Further adsorption experiments were carried out at pH = 7.

In the siliceous materials, MB uptake is a function of the solution pH because the electrostatic interactions between the MB and the adsorbent are the adsorption driving forces. In this case, adsorption depends on the charges on the adsorbate and adsorbent at the solution pH. MB adsorption onto mesoporous carbons was not affected by the solution pH because the process takes place by Van der Waals forces and hydrogen bonds, which are not influenced by the solution pH.

3.2.3. *Adsorption isotherms.*

The adsorption isotherms onto siliceous materials correspond to the type L3 according to Giles classification for liquid phase adsorption isotherms. At low concentration the adsorption takes place on monolayer (convex shape) but above a certain value ($C_e = 75$ mg/L) the adsorption takes place in multilayer (concave shape). The adsorption capacity for both siliceous materials was much lower than the adsorption capacity of the mesoporous carbons synthesized. The adsorption isotherms of MB onto these carbons correspond to the type H2 according to Giles classification for liquid-phase adsorption isotherms, where the maximum adsorption capacity was reached at relatively low concentrations due to the high affinity between MB and the mesoporous carbon surface. This allows high efficiency in the treatment of effluents with low concentrations, which common in textile industry effluents.

3.2.4. *Ionic strength influence.*

A large increase of the adsorption capacity onto the siliceous materials took place when the ionic strength was increased, in buffered medium as well as in saline medium. Also it was notice that the adsorption capacity increased with salt concentration until a certain value was reached and then remained stable. The reason is that the presence of salts in the medium weakens the repulsions between adjacent MB cations, allowing the adsorbed molecules to be closer to each other on the adsorbent surface and favouring the formation of MB aggregates such as dimers that occupy the same surface area as the monomer, increasing the adsorption capacity significantly. The shape of the adsorption isotherms onto siliceous materials in ionic media changes towards S2 type curve according to Giles classification due to the competitive effect of the salts in the solvent.

The influence of the ionic strength on MB adsorption onto carbonaceous materials was also analyzed. In this case, the adsorption capacity was non-significantly affected. In saline and buffer media there was no significant change in the maximum adsorption capacity ($q_e \approx 200$ mg/g), but in buffered medium the shape of the isotherm changed to S type due to the competition for the adsorption sites in the mesoporous carbon surface between phosphates (PO_4^{2-} and HPO_4^-) and MB.

3.3. Fixed-bed adsorption experiments: MB onto mesoporous carbons.

The effect of flow rate, bed length, inlet concentration and column diameter in methylene blue adsorption in fixed-bed was studied. The breakthrough and saturation times decrease as the effluent flow increases, the adsorbent mass decreases, the inlet concentration and the column diameter increase. The mass transfer zone length increases as the effluent flow increases, the adsorbent mass decreases, the inlet concentration decreases and the internal diameter was increases. The bed use grade increases when the flow rate decreases, the bed length increases, and the inlet concentration and the column diameter decrease. The adsorption capacity increases when the flow rate decreases, the bed length increases, and the inlet concentration and the column diameter decrease. Therefore, the best conditions were the lowest flow rate (0,06L/h), the highest adsorbent mass (0,20g), the lowest inlet concentration (8mg/L) and the shortest column diameter (0,4cm).

In order to achieve a successful design of a column adsorption process and to scale up it for industrial applications, there different models were selected for fitting the experimental data: Adams–Bohart, Thomas and Yoon–Nelson. By contrast to Adams–Bohart model, Thomas and Yoon–Nelson models gave good fittings for all experimental data ($R^2 > 0.9$). These two models were used to simulate the adsorption process for different conditions (flow rate and inlet concentration), using the parameters obtained with the previous experiments.

3.4. Reactive dyes adsorption.

3.4.1. Kinetics.

In the adsorption of NBB and RBBR onto mesoporous carbons the equilibrium was reached quickly, i.e., less than 1 hour. This may due to reduced external and internal mass transport resistances, found under the experimental conditions: high stirring speed and large pore size. In the case of RB5 adsorption, it took a longer time to reach equilibrium (around 48 hours) due to the larger size of the dye molecule.

3.4.2. *pH influence.*

There was no significant influence of pH on dye uptake, and only in the case of NBB there is a slightly increase in the adsorption capacity of MCSG60 when the solution pH decreases. Therefore, the selected pH for the adsorption experiments was set at pH=7. The fact that dye uptake is not a function of the solution pH is due to the fact that Van der Waals forces are responsible for the adsorption process.

3.4.3. *Isotherms at room temperature.*

The shape of all the isotherms of the reactive dyes onto mesoporous carbons can be classified as a Langmuir curve according to Giles classification for adsorption isotherms in the liquid phase. Therefore, the reactive dye uptake is assumed to occur until a monolayer is completed. In NBB adsorption the isotherm corresponds with the subtype L2 and in RB5 and RBBR adsorption the isotherms correspond with the subtype L1. For all the dyes, the adsorption isotherms indicate that there is high affinity between the reactive dye and the adsorbent, therefore mesoporous carbons has the ability to remove the dyes even at low concentrations with high efficiency.

3.4.4. *Column studies.*

The results obtained in micro-columns for the adsorption of the different dyes used (NBB, RBBR and RB5) onto the mesoporous carbons synthesized indicate that there are no significant diffusional issues, i.e., there is a short mass transfer zone (MTZ), especially in the case of RBBR, however this is less marked for RB5. This indicates that it may be feasible to develop a larger scale system for treat reactive dye wastewater using these mesoporous carbons in a fixed bed column. The design parameters were determined from the column experiments and they show that the mesoporous carbons are excellent adsorbents for the wastewater treatment of colored effluents using fixed bed column systems. Especially efficient was RBBR adsorption where the adsorption capacity was high, the mass transfer length was short (less than 1/3 of column length) and there was almost a complete degree of utilization of the column ($U = 90\%$).

3.5. Mesoporous carbon synthesis optimization.

3.5.1. *Synthesis conditions selection.*

The influence of different synthesis conditions was studied using a Plackett–Burman experimental design. The parameters with higher influence were the sucrose/silica mass ratio and number of impregnations. All the other factors have non-

significant influence on the synthesis process. Clearly, the most convenient synthesis conditions are a low sucrose/silica mass ratio and only one impregnation stage. For that reason, it was analysed which would be the optimum sucrose/silica mass ratio, working with one impregnation stage. It was observed that decreasing the sucrose amount the mesoporous carbon adsorption capacity increase, but the samples obtained using a low sucrose/silica ratio were extremely soft and the adsorbent particle size was uncontrolled due to its low mechanical resistance. Therefore, the sucrose/silica selected was 1.

In order to reduce the synthesis global cost to the minimum, it was estimated the lowest carbonization temperature and the shortest carbonization time at which it could be obtained a good adsorbent for dye removal. The synthesis conditions selected were 600°C and 15min, reducing the operational synthesis cost from the standard synthesis method and obtaining a good adsorbent for dye removal.

3.5.2. *Silica template selection.*

Mesoporous carbons were synthesized using silica templates with different pore size and particle size. Almost all the mesoporous carbon obtained present a bimodal distribution of pore size (d_{pore}), showing one average pore size around 50 Å and another one larger and wider (100 – 600 Å). The only mesoporous carbon that didn't present an hierarchical porosity was the mesoporous carbon obtained with silica gel with a pore diameter of 30 Å (MC30p) that presents just one peak for an average pore size of 40 Å.

The smallest pores were due to the carbonization process in the sucrose matrix (not inside of the pores), which involves a weight loss and provides the development of small pore with similar size (around 50 Å) and the largest ones were due to the collapse of several pores during the silica removal (> 100Å). The mesoporous carbon with a wide pore size distribution (100 – 600 Å) corresponds with the silica templates with a pore volume higher than 0,6 cm³/g (all except SG30p), where the sucrose amount added (0,7 cm³/g) was not enough to fill completely all the silica gel pores. Therefore, when the template was removed in these samples, the pores empty pores collapsed and provided the development of larger pores, with higher volume and area.

As the template pore size or particle size increases the methylene blue adsorption capacity of the carbonaceous material obtained does. Therefore, the most adequate material was obtained using the template with the highest pore size (150 Å) and the largest particle size (420–730 µm). This is due to the increase of the surface area in the carbon material synthesized that follows the same tendency.

3.5.3. *Optimal mesoporous carbon synthesis.*

The optimal mesoporous carbon was synthesized using a silica gel template with 150Å as pore diameter and particle size between 420 – 730µm, a sucrose/silica mass ratio equal to 1, one impregnation stage and a carbonization at 600°C for 15min. This mesoporous carbon has the highest adsorption capacity ($q_e = 295 \text{ mg/g}$), pore volume ($V_{\text{pore}} = 2.30 \text{ cm}^3/\text{g}$) and specific surface area ($S_{\text{BET}} = 1050 \text{ m}^2/\text{g}$).

3.6. Wet oxidation process.

Finally, the mesoporous carbons were used in wet oxidation processes in order to regenerate the adsorbent after an adsorption stage or using it as catalysts in Fenton oxidation processes.

The regeneration experiments were carried out in a high pressure steel reactor, where the mesoporous carbons were heated to 150°C in MilliQ water at 50 bar. Using this methodology it was possible to recover 70% of the initial adsorption capacity. Therefore, in order to achieve highest efficiencies, the mesoporous carbons were impregnated with nickel. The catalysts potential of this material allow recovering all completely the initial adsorption capacity.

Fenton processes with the mesoporous carbons impregnated with iron showed a great efficiency especially when enough amount of hydrogen peroxide was used. Also in absence of hydrogen peroxide some wet oxidation took place, but the process was 10 times less efficient than the Fenton oxidation with hydrogen peroxide.

4. CONCLUSIONS.

The adsorption process was rapid for all the systems investigated. The solution pH has a significant influence on MB adsorption onto siliceous materials, but not on MB adsorption onto carbonaceous materials. The MB adsorption isotherms onto siliceous materials corresponded to L3 type from Giles liquid adsorption classification and the adsorption isotherm onto the carbonaceous material used corresponded to H2 type. The ionic strength greatly influenced the adsorption onto siliceous materials, and it was much more influential than the solution pH, but it didn't affect the MB adsorption onto carbonaceous materials.

Overall, the carbonaceous material has clear advantages of the siliceous materials to treat dye effluents, demonstrating high adsorption capacity ($q_e > 200 \text{ mg/g}$) in all the pH range studied (from 3 to 11); in ionic (saline and buffered) or non-ionic (MilliQ) medium; at low concentrations ($C_e \geq 10 \text{ mg/L}$); and using short contact times ($t_e < 30 \text{ min}$).

The best conditions for MB adsorption onto mesoporous carbons in fixed-bed were a low flow rate, a high adsorbent amount, a low inlet concentration and a small column diameter, in order to increase the bed use grade and the adsorption capacity. By contrast to Adams–Bohart model, Thomas and Yoon–Nelson models gave good fittings for all experimental data ($R^2 > 0.9$) and they could be used to simulate the adsorption process for different conditions.

The adsorption process for all the reactive dyes used (Naphthol Blue Black, Remazol Brilliant Blue R and Reactive Black 5) onto mesoporous carbons was rapid and the systems was not affected by pH changes in the medium. The isotherms of all the reactive dyes adsorbed onto mesoporous carbons were classified as H/H1 curves according to Giles classification and in all cases the maximum adsorption capacity was reached at relatively low concentrations, due to the high affinity between the reactive dyes and the adsorbent. Also, the mesoporous carbons present a high maximum adsorption capacity for all systems investigated (NBB: $q_e = 210\text{mg/g}$; RB5: $q_e = 215\text{mg/g}$; RBBR: $q_e = 280\text{mg/g}$). In further experiments using micro-columns the mass transfer zone was found to be short and mesoporous carbons highly efficient for RBBR removal in a fixed bed, reaching a high adsorption capacity (297mg/g), with a short mass transfer length was short (less than $1/3$ of column length) and a high degree of utilization of the column ($U = 90\%$).

The mesoporous carbons synthesis was optimized and the influence of the different synthesis conditions was studied. Only some of them have a significant influence in the textural properties and adsorption capacity of the resulting carbons: the number of impregnations and the sucrose/silica gel mass ratio. It was found that the best option is working with the minimum number of impregnations and the lowest sucrose/silica mass ratio. The parameters with non-significant influence were varied in order to minimize the synthesis cost and it was found that the carbonization process should be done at low temperature (600°C) and during a short time (15min). The template used also has a great influence in the textural properties of the mesoporous carbon produced and in its adsorption capacity for methylene blue removal. It was found that the adsorption capacity and the specific surface for the mesoporous carbon increased when the particle size or the pore diameter of the silica template was increased. Therefore, The optimal mesoporous carbon synthesized was obtained using a silica gel template with 150\AA pore diameter and particle size between $420 - 730\mu\text{m}$, a sucrose/silica mass ratio equal to 1 in one impregnation and a carbonization process at 600°C for 15min, and it was able to uptake almost 300mg/g of methylene blue.

The mesoporous carbons were regenerated using wet oxidation processes in order to use the material after an adsorption stage and it was possible to recover 70% of the initial adsorption capacity of the mesoporous carbon. If the mesoporous carbon was previously impregnated with nickel it was possible to recover all the initial adsorption capacity.

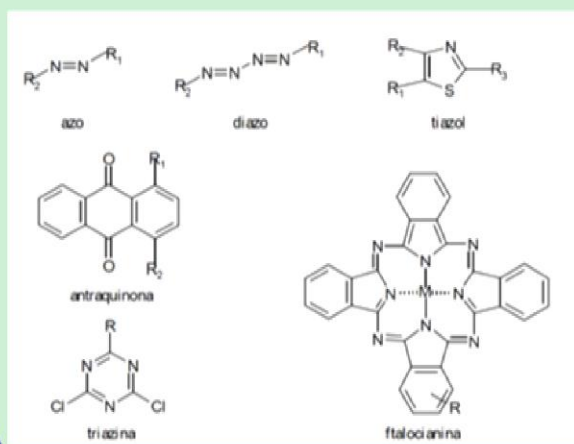
5. REFERENCES.

1. Y.S. Al-Degs, M.I. El-Barghouthi, A.H. El-Sheikh, G.M. Walker, Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes Pigm.* 77 (2008) 16–23.
2. Annadurai G, Juangb RS, Leea DJ. Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate. *Adv. Environ. Res.* 2002; 6: 191–198.
3. D.D. Asouhidou, K.S. Triantafyllidis, N.K. Lazaridis, K.A. Matis, S.S. Kim, T. J. Pinnavaia, Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons *Microporous Mesoporous Mater.* 117 (2009) 257–267.
4. J.C. Crittenden, P.S. Reddy, H. Arora, J.T.D.W. Hand, Predicting GAC performance with Rapid Small-Scale Column Tests, *Journal AWWA* (1991) Jan.
5. A. Derylo-Marczewska, A.W. Marczewski, S.Z. Winter, D. Sternik, Studies of adsorption equilibria and kinetics in the systems: Aqueous solution of dyes–mesoporous carbons. *Appl. Surf. Sci.* 2010; 256: 5164–5170.
6. A. Fuertes, D.M. Nevskaya, Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructured silica as template. *Microp. Mesop. Mater.* 2003; 62: 177–190.
7. C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J. Colloid Interface Sci.*, 47 (1974) 755 – 765.
8. R. Moreira, N. Kuhn, M. Peruch, Adsorption of reactive dyes onto granular activated carbon, *Latin Am. Appl. Res.* 28 (1998) 37–41.
9. R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, T. Tsubakiyama, O. Terasaki, Ordered mesoporous carbon molecular sieves by templated synthesis: the structural varieties. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001; 135: 150.
10. C. Yan, C. Wang, J. Yao, L. Zhang, X. Liu. Adsorption of methylene blue on mesoporous carbons prepared using acid- and alkaline-treated zeolite X as the template. *Colloids Surf. A.* 2009; 333: 115–119.

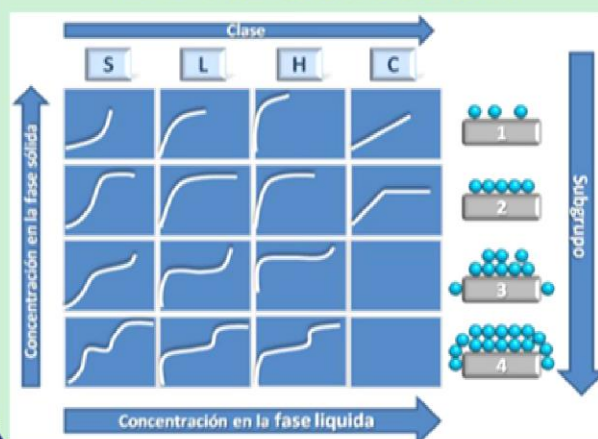
2. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

COLORANTES



ISOTERMAS DE ADSORCIÓN



ADSORBENTES

Carbonosos	Carbon activo Nanofibras Nanotubos Xerogeles Carbones mesoporosos	
Inorganicos	Arcillas: bentonita caolinita tierra de fuller hidrotalcita sepiolita Oxidos metálicos: sílice alumina Aluminosilicatos mesoporosos Zeolitas y Zeotipos	
Otros	Chitosan	

2.1 PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS RESIDUALES.

Uno de los principales retos del siglo XXI es atajar la escasez de agua que padecen numerosas poblaciones del mundo. En el siglo XX el consumo de agua dulce se multiplicó por cinco, lo que ha extendido el número de regiones con carencia de agua. En especial se está produciendo un incremento muy significativo en el uso industrial del agua, ya de por sí elevado. El sector industrial consume ingentes cantidades de agua y es responsable de gran parte de la contaminación que se genera sobre el medioambiente, debido a la cantidad de desechos peligrosos que produce. Por ello, es fundamental llevar a cabo un correcto tratamiento de las aguas residuales en el sector industrial, y más aún en países con escasos recursos hídricos como España (UNESCO, 2006). El agua tiene un gran valor económico, social y ambiental, ya que es imprescindible para el desarrollo económico y como soporte de cualquier forma de vida.

El adecuado tratamiento de aguas residuales industriales contribuye a un consumo sostenible del agua y a la regeneración ambiental del dominio público hidráulico y de sus ecosistemas (Dhaouadi, 2010). A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias que no se eliminan por un tratamiento convencional, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química. Además, muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo. Por ello, para verter aguas industriales a la red colectora de aguas urbanas hay que acondicionarlas previamente para que cumplan con la ley que regule el vertido de aguas industriales a la red de saneamiento.

La legislación relativa al vertido de aguas residuales a los cauces públicos es cada vez más restrictiva, tanto en lo referido al volumen como a la concentración de contaminantes. La Unión Europea fija las obligaciones que deben cumplir las actividades industriales con un elevado potencial de contaminación, especialmente respecto al vertido de sustancias contaminantes, para minimizar las emisiones y residuos. En este sentido se enmarca la directiva 2008/1/CE, relativa a la prevención y control integrados de la contaminación. Esta directiva sustituye a la directiva 96/61/CE, sometiendo a un control aún mayor a las actividades industriales, de forma que las empresas deben asumir importantes labores de prevención y reducción de la contaminación.

Un grupo de contaminantes que está sufriendo grandes restricciones en su vertido es el de los colorantes. Esto es debido al carácter tóxico y mutagénico de muchos de ellos y a que, en general, son compuestos que, sin los tratamientos adecuados, se estabilizan y permanecen en el ambiente durante muchos años.

2.2 COLORANTES: PIGMENTOS Y TINTES.

2.2.1 Generalidades sobre los colorantes.

Los colorantes son productos que aportan color a los materiales sobre los que se aplican y dentro de ellos se distinguen dos tipos: tintes y pigmentos. Los tintes son sustancias solubles, en las que el color tiende a unirse a las fibras del material textil. Por el contrario, los pigmentos son insolubles y aportan el color al objeto sobre el que se aplican a medida que se dispersan en él en forma de partículas muy finas.

Antiguamente se usaban productos naturales, pero con el tiempo se han ido obteniendo muchos colorantes sintéticos a partir de sustancias químicas como: benceno, naftaleno, antraceno, sosa cáustica, ácidos inorgánicos, aminas aromáticas, quinonas, etc. Existen miles de colorantes en el mercado, muchos de los cuáles conllevan importantes riesgos en su fabricación, manipulación y uso, debido a su toxicidad.

Los colorantes están compuestos por un grupo cromóforo, responsable del color, y un grupo auxocromo, con un electrón deslocalizado o donador, causante de la intensidad del color. Los grupos cromóforos más importantes son: azo, carbonilo, metilo, nitrilo y quinoides. Los grupos auxocromos más frecuentes son: amino, carboxilo, sulfonato e hidroxilo (Hunger, 2003). Los grupos más comunes en los colorantes se muestran en la figura 2.1: azo, diazo, tiazol, antraquinona, triazina y ftalocianina.

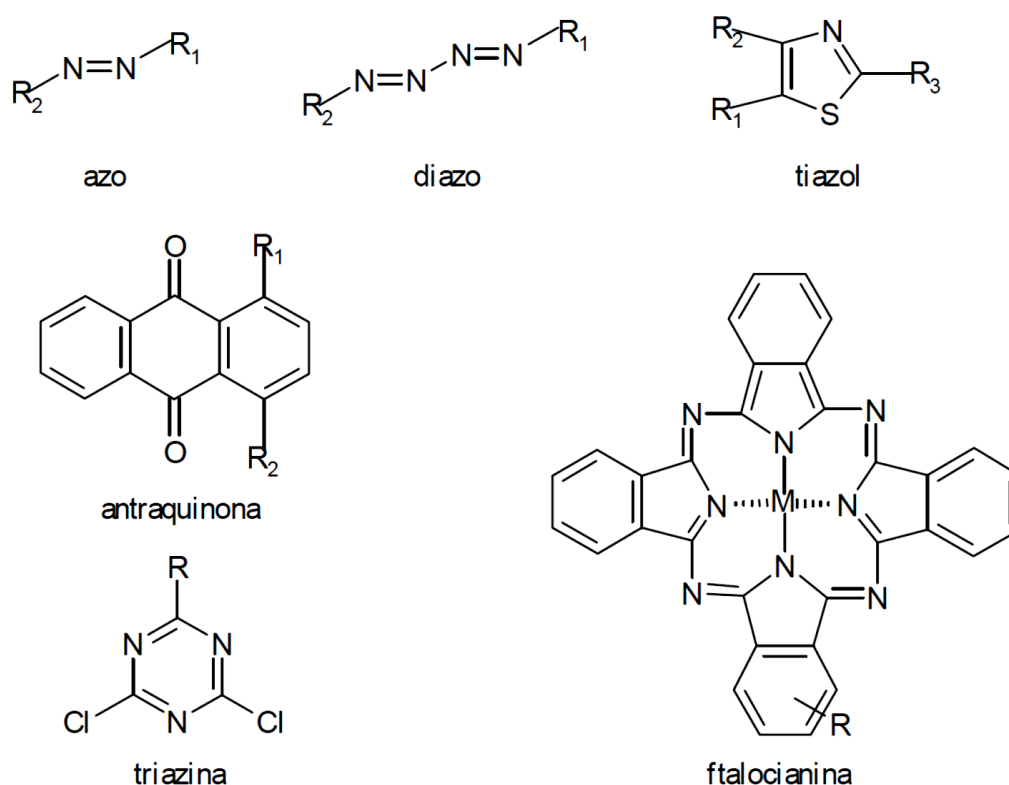


Figura 2.1. Estructuras de distintos tipos de colorantes (Mansilla, 2001).

Los colorantes pueden dar color de forma directa (colorantes sustantivos) o bien requerir un mordiente que sirva de enlace entre el colorante y la fibra (colorantes adjetivos). Los colorantes se pueden clasificar según su modo de aplicación, en solubles, insolubles y dispersables, o por su estructura química, en azoicos, antraquinónicos, indamínicos, azínicos, indigoides, etc (Vicent, 2006).

De esta forma, la forma más adecuada de clasificar los colorantes es a partir del grupo cromóforo y el grupo auxocromo que los conforman (según su estructura química) o a partir de la forma en que se aplican para dar color a las fibras (según su modo de aplicación). Los distintos grupos que surgen de cada uno de estas clasificaciones y sus principales características se muestran a continuación.

2.2.2 Clasificación de los colorantes según su estructura química.

▪ **Azoicos:**

La mayoría de los colorantes comerciales (más de un 70%) pertenecen al grupo de los azoicos. Se caracterizan por el grupo azo ($-N=N-$), que por sí solo no absorbe ninguna luz visible. Se debe hacer posible una conjugación de los electrones del doble enlace nitrógeno-nitrógeno con los dobles enlaces carbono-carbono; generalmente, los responsables de dicha conjugación de electrones son anillos aromáticos unidos a ambos lados del grupo azo. Dado que un compuesto absorbe luz de longitud de onda más larga cuantos más dobles enlaces conjugados contenga, se suelen remplazar los anillos de benceno por naftaleno.

▪ **Antraquinónicos:**

Los antraquinónicos constituyen la segunda clase más importante de los colorantes textiles, y son derivados de la antraquinona, en los que los electrones del grupo carbonilo ($-C=O$) juegan un papel principal. Los más importantes son el indantreno y alizarina.

▪ **Indigoides:**

Derivan del índigo y la púrpura (colorantes naturales) por sustitución de uno o dos grupos NH por azufre, o por modificación del enlace central entre las dos partes de la molécula. Los más conocidos son el tioíndigo y el índigo azul.

▪ **Indaminicos y azínicos:**

Son derivados de la feniliminoquinona, entre los que destaca el azul de metileno.

▪ **De difenil y trifenilmetano:**

Derivan de estos compuestos por la sustitución de grupos aminados o hidroxilados, seguida de la oxidación en medio ácido. Poseen colores fuertes y brillantes debido a la amplia deslocalización de sus electrones, pero no resisten bien la luz ni los lavados. Destacan la rodamina B, fuesina A, verde malaquita y fluoresceína.

▪ **Polimetínicos:**

Están constituidos por una cadena de once a trece átomos de carbono, sustituida en sus extremos por heterociclos. Se emplean principalmente en fotografía.

2.2.3 Clasificación de los colorantes según su modo de aplicación.

▪ **Solubles:**

- Colorantes aniónicos o ácidos: son sales sódicas de ácidos sulfónicos o carboxílicos, en los que el principio colorante es el anión. Se emplean para teñir compuestos con grupos terminales cargados positivamente.
- Colorantes catiónicos o básicos: son sales de aminas complejas coloreadas, que contienen grupos cargados positivamente como el $-\text{NH}_3^+$. Por ello, se emplean para teñir compuestos con grupos terminales cargados negativamente.
- Colorantes adjetivos: son sustancias coloreadas que no se fijan por sí mismas y requieren un mordiente. Por ello, pueden ser aplicadas a cualquier material, variando el mordiente (metal u oxido).
- Colorantes reactivos: establecen enlaces covalentes con las moléculas de material a teñir, gracias a sus grupos reactivos. Aparecieron por primera vez en 1956 y han sido cada vez más utilizados, siendo actualmente ampliamente comercializados.

▪ **Insolubles:**

Se aplican en su forma reducida, en la que son solubles en agua pero incoloros, y luego se oxidan a compuestos coloreados pero insolubles en agua, de forma que quedan fijados en las fibras. El caso más antiguo y conocido de ellos es el índigo. Al reducirse los grupos carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) se transforma en grupos hidroxilo ($-\text{OH}$), que hacen que el compuesto se disuelva fácilmente en álcalis formando sales. Después se vuelve a oxidar (en presencia de aire) y da color a las fibras.

▪ **Dispersables:**

Son moléculas simples azoicas o derivados antraquinónicos con grupos hidrófilos que facilitan su dispersión en el seno del agua.

En los procesos de tinte de las fibras mediante el uso de colorantes una gran parte del color pasa a los efluentes acuosos del proceso. De este modo, numerosas industrias (textiles, cosméticas, alimenticias, de impresión, etc.) generan aguas residuales con una notable carga de colorantes. Estas aguas residuales suelen presentar problemas relacionados con la demanda de oxígeno, el pH y la salinidad. Sin embargo, lo más importante son los contaminantes presentes: colorantes, vehículos de color (aceites, resinas y disolventes orgánicos) y aditivos como metales (Leach y Pierce, 2001), que no pueden ser eliminados mediante los tratamientos convencionales de aguas residuales. Por ello, es fundamental que los efluentes coloreados procedentes de estas industrias sean tratados adecuadamente antes de su vertido.

2.3 TRATAMIENTOS DE LAS AGUAS RESIDUALES COLOREADAS.

Los efluentes coloreados deben ser sometidos a técnicas que garanticen la eliminación de los contaminantes en el grado requerido por la legislación. La aplicación de un método u otro depende en gran medida de la concentración del contaminante y del caudal de efluente. Determinadas técnicas, como los tratamientos de oxidación convencionales, se emplean con concentraciones elevadas, mientras que otras como la adsorción y los procesos de oxidación avanzada son más utilizados en efluentes con baja concentración de contaminantes (Andreozzi, 1999). En este contexto, la aplicación de una técnica no destructiva como la adsorción se entiende como una etapa previa de concentración antes de abordar su destrucción química, puesto que tan sólo traslada el problema de la contaminación a la fase sólida.

En general, primero se aplican tratamientos para la eliminación de las partículas de mayor tamaño (sólidos en suspensión). Suelen emplearse tratamientos de desbaste, sedimentación, flotación, filtración, y coagulación – floculación. Posteriormente, se tratan los contaminantes disueltos en el agua por distintos procedimientos: oxidación química, filtración con membranas, oxidación/reducción electroquímica, electrodiálisis, precipitación, intercambio iónico con resinas y adsorción (El-Sayed y Chase, 2010; Metcalf y Eddy, 2007).

En realidad, no es posible mediante un único procedimiento eliminar todos los contaminantes de las aguas residuales, debido a la gran variabilidad y complejidad de colorantes y otros contaminantes. Por ello, suelen combinarse diferentes técnicas para lograr la calidad del agua deseada (Chern y Chien, 2002).

En la tabla 2.1 se recogen los métodos más empleados con sus ventajas e inconvenientes, clasificándolos en tres grupos: convencionales, actuales y emergentes.

Tabla 2.1. Tratamientos para aguas residuales industriales coloreadas (Weber, 1970).

	TRATAMIENTO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
CONVENCIONALES	Coagulación – Floculación	Sencillo y barato	Elevada producción de barros, difíciles de eliminar y manejar
	Adsorción en carbón activo	Alta capacidad y eficacia Efluente de gran calidad	Adsorbente costoso y de difícil regeneración. Proceso no destructivo Ineficaz para algunos colorantes
	Biodegradación	Económico y atractivo para la opinión pública	Lento y requiere un ambiente controlado (nutrientes, condiciones)
ACTUALES	Separación con membranas	Elimina todos los colorantes Efluente de gran calidad	Requiere elevadas presiones: costoso y no válido para grandes volúmenes
	Intercambio iónico	Fácil regeneración	Excesivo coste e ineficaz para colorantes dispersos
	Oxidación	Rápido y eficaz	Elevado consumo energético
EMERGENTES	Oxidación avanzada	No produce lodos y es eficaz con colorantes recalcitrantes	Económicamente inviable y tecnológicamente complejo
	Adsorción en bioadsorbentes selectivos	Barato, sin necesidad de regeneración y con alta selectividad.	Requiere complejas modificaciones químicas y es una técnica no destructiva.
	Adsorción en biomasa	Bajo coste, alta eficacia y selectividad.	Lento y su rendimiento depende de factores como: pH, fuerza iónica, etc.

La adsorción destaca frente al resto de técnicas mencionadas para el tratamiento de aguas residuales por: su bajo coste inicial (capital inmovilizado), su alta flexibilidad frente a variaciones de caudal y concentración, la alta calidad del efluente, su sencillo diseño y operación, sus moderadas necesidades de espacio, su fácil automatización, su capacidad para trabajar a concentraciones muy bajas y su falta de sensibilidad a los contaminantes tóxicos. Además, no consume reactivos químicos y no da lugar a la formación de sustancias nocivas (Namasivayam, 2001).

Sin embargo, también presenta ciertos aspectos negativos: se trata de una técnica no destructiva y se debe evaluar cómo eliminar después el contaminante, y su coste de operación puede ser elevado según el adsorbente empleado. Por ello, sólo está indicado para el tratamiento de aguas residuales cuando es posible regenerar el adsorbente o éste es de bajo coste (Gupta y Suhas, 2009).

2.4 ADSORCIÓN.

La adsorción sólido-líquido es uno de los procesos más empleados dentro del tratamiento terciario de aguas residuales. Se emplea, fundamentalmente, para retener contaminantes de naturaleza orgánica presentes en concentraciones bajas, lo que dificulta su eliminación por otros procedimientos (Al-Degs, 2000). Cabe citar la eliminación de compuestos fenólicos, metales pesados, hidrocarburos aromáticos nitrogenados, derivados clorados, sustancias coloreadas, así como otras que comunican olor y sabor a las aguas.

La adsorción es un proceso de separación y concentración de uno o más componentes (adsorbatos) presentes en una fase fluida (líquido o gas) sobre la superficie de una fase sólida insoluble en ella (adsorbente). El adsorbente puede estar suspendido en el fluido o soportado en un lecho fijo por el que circula la fase fluida. Sobre su superficie se produce la adhesión de átomos, iones o moléculas del adsorbato, distribuyéndose de forma selectiva entre ambas fases (Seader and Henley, 1998). El proceso se basa en que en el interior del material los átomos tienen todos sus electrones enlazados, mientras que la superficie, por definición, representa una discontinuidad de esos enlaces. Para esos enlaces incompletos, es energéticamente favorable el reaccionar con lo que se encuentre disponible y por ello la adsorción se produce de forma espontánea. El proceso se produce en la superficie externa del material y en su superficie interna, para lo que el adsorbato debe penetrar en el interior de los poros del adsorbente (figura 2.2).

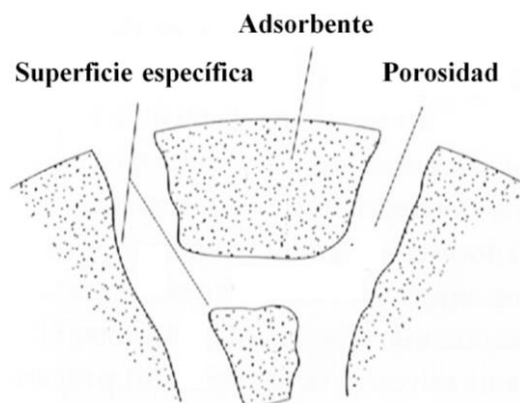


Figura 2.2. Esquema de la estructura del adsorbente (Seader and Henley, 1998).

La naturaleza de las fuerzas impulsoras del proceso de adsorción puede ser de muy distintos tipos. En función de la intensidad de estas fuerzas, los fenómenos de adsorción se pueden clasificar en dos tipos fundamentales:

- **Fisisorción:** el proceso es reversible, pues las interacciones que se establecen son de naturaleza física, sin compartición ni transferencia de electrones, siendo de escasa intensidad (calores de adsorción inferiores a 20 kJ/mol). Estas interacciones suelen ser fuerzas de Van der Waals (Mahmoodi, 2011).
- **Quimisorción:** el proceso es irreversible, ya que las interacciones que se establecen son enlaces químicos con los centros activos de la superficie. Por tanto, se trata de fuerzas de una gran intensidad, con calores de adsorción entre 80 y 200 kJ/mol (Bayramoglu, 2009).

La adsorción se desarrolla en tres etapas: difusión hasta la superficie del adsorbente, difusión hasta el interior de los poros y adsorción sobre la superficie libre de los poros. Las etapas de transferencia de materia son las limitantes en el proceso, ya que la adsorción es prácticamente instantánea. Además, en sistemas hidrodinámicos bien agitados, la difusión externa es muy rápida y resulta cinéticamente controlante el proceso de difusión interna (Dogan, 2006). Por ello, es fundamental evaluar parámetros como: la superficie externa y la porosidad del sólido, el tamaño de partícula, y el tamaño y estructura de los poros.

Los impedimentos estéricos no solo afectan a la cinética del proceso, sino que también pueden influir en el resultado final del equilibrio. Es fundamental que los poros del adsorbente tengan un tamaño adecuado para que las moléculas de adsorbato puedan pasar sin dificultad. Para alcanzar una alta capacidad de equilibrio también es fundamental que exista una fuerte afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

La capacidad de adsorción no está sólo relacionada con el sólido en sí mismo, sino también con los solutos que han de adsorberse y las condiciones del medio de adsorción, pudiendo agruparse las variables del proceso en:

- **Propiedades del sólido.**

- La superficie específica: resulta uno de los factores más importantes debido a que la adsorción es un fenómeno superficial.
- La distribución de tamaño de poros: afecta a la adsorción porque determina accesibilidad del adsorbato a la superficie interna del adsorbente.
- El tamaño de partícula: influye en la cinética del proceso de adsorción.

- **Naturaleza del adsorbato.**

- La solubilidad en el disolvente: de ella depende la afinidad del adsorbente por la fase fluida, que se opone al proceso de adsorción.
- La concentración en la fase fluida: determina el gradiente de concentración con la fase sólida, que actúa como fuerza impulsora del proceso.
- La estructura, grupos funcionales y naturaleza iónica: marca el tipo e intensidad de las interacciones que se establecen entre el adsorbato y el adsorbente.
- Tamaño molecular: de él depende la accesibilidad de las moléculas de adsorbato al interior de los poros del adsorbente.

▪ **Características de la fase líquida.**

- pH y fuerza iónica: condicionan las interacciones que se establecen entre el adsorbato y el adsorbente.
- Temperatura: influye según el carácter endotérmico o exotérmico del proceso, favoreciendo o desfavoreciendo el proceso de adsorción.
- Propiedades del disolvente: de entre todas ellas las más importantes son la tensión superficial y su naturaleza química.

El equilibrio de adsorción se alcanza tras el reparto del adsorbato entre las dos fases (líquido y sólido), de forma que ya no existe la fuerza impulsora (gradiente de concentración) necesaria para que continúe la adsorción.

Para un determinado sistema (adsorbente–adsorbato–fase fluida), la concentración de adsorbato en la fase fluida una vez alcanzado el equilibrio (C_e) dependerá de la concentración inicial (C_0) y final (C_f), el volumen tratado (V) y la cantidad de masa de adsorbente empleado (w). De este modo, para evaluar la eficacia de un adsorbente en un determinado sistema, se define como parámetro fundamental la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e), que permite englobar todas estas variables (ecuación 2.1):

$$q_e = (C_0 - C_f) * V / w \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Para caracterizar los sistemas de adsorción se emplean las isothermas de equilibrio. Estas se obtienen al representar la evolución de la capacidad de adsorción (q_e) con la concentración (C_e) en el equilibrio para una temperatura determinada. Este tipo de curvas han sido ampliamente estudiadas, por lo que diversos autores han propuesto modelos para su clasificación y análisis. Dentro de todos ellos, destacar por su amplia aplicación y su base mecanística la clasificación hecha por Giles (Giles, 1960), en la que propuso una división en cuatro clases, en función de su forma, cada una con cuatro subgrupos, en función del número de tramos y mesetas (figura 2.3).

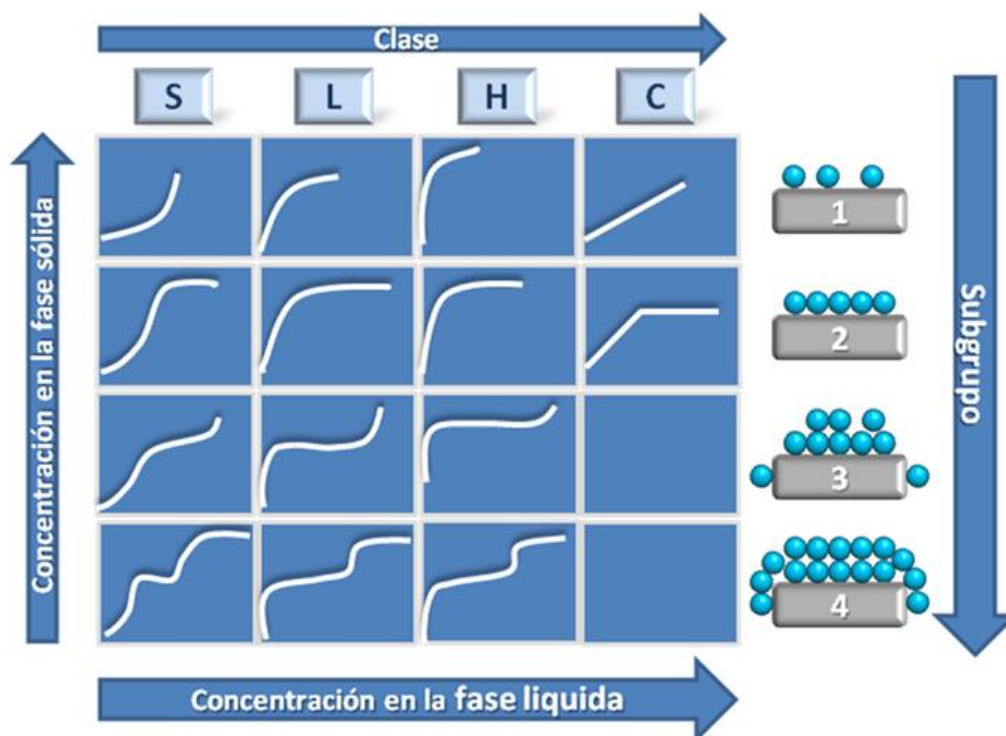


Figura 2.3. Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción (Giles, 1960).

Clasificación de las isothermas de adsorción.

- **Tipo S (*S-shape*):** la pendiente de la curva aumenta al aumentar la concentración en el equilibrio, de forma que dicho incremento provoca un aumento, cada vez mayor, de la capacidad del adsorbente para retener el adsorbato. Este tipo de adsorción se denomina adsorción cooperativa y se produce cuando hay una competencia por los sitios activos (con las moléculas de disolvente u otras especies), hay una atracción intermolecular intermedia entre las moléculas de adsorbatos y estas son monofuncionales.
- **Tipo L (*Langmuir*):** a medida que aumenta la concentración del adsorbato la pendiente de la curva disminuye. Esto es debido a que el número de centros activos disponibles para la adsorción de nuevas moléculas es cada vez menor. Esto se produce hasta alcanzarse una meseta cuando el sólido ya no puede retener más adsorbato. Es el tipo de isothermas más común en adsorción en fase líquida.
- **Tipo H (*High affinity*):** aun cuando la concentración en el equilibrio es muy baja, se alcanzan altas capacidades de adsorción, debido a que existe una gran afinidad entre el adsorbente y el adsorbato.

- **Tipo C (*Constant*):** la pendiente de la curva no varía con la concentración de adsorbato, debido a que la proporción de centros activos se mantiene constante. Aparecen en sistemas donde el adsorbato penetra más fácilmente en el adsorbente que el disolvente, debido a la alta afinidad, de forma que puede llegar a regiones que todavía no han sido alcanzadas por el disolvente.

En lo que respecta a los subgrupos para cada uno de las clases cabe señalar que en las isothermas del subgrupo 1 se aprecia que no se ha completado la saturación de la superficie, mientras que en las del subgrupo 2 sí ha sido completada, por lo que presentan una meseta. En este punto existe una barrera energética, debido a que el soluto tiene mayor afinidad por las moléculas de disolvente que por aquellas de adsorbato ya adsorbidas. Es posible que en el proceso de adsorción, al aumentar la concentración, se desarrollen nuevas superficies susceptibles de causar adsorción. Como consecuencia, las isothermas se ajustarían al subgrupo 3 (si no se ha completado la saturación) o al subgrupo 4 (si se alcanza la saturación). Estas nuevas superficies de adsorción se desarrollan como consecuencia de las moléculas ya adsorbidas o debido a regiones cristalinas del sustrato en los que el soluto empieza a penetrar.

Para poder caracterizar mejor los procesos de adsorción, es conveniente modelar las isothermas de adsorción y así obtener sus parámetros característicos. Diversos autores han propuesto modelos para las isothermas de adsorción en fase líquida (tabla 2.2), pero cabe destacar dos en el caso de los sistemas puros (un solo adsorbato): Langmuir y Freundlich. Estas dos han sido y siguen siendo los modelos más empleados en los ajustes de isothermas, y por ello se han empleado para ajustar todas las isothermas de equilibrio.

El modelo de Langmuir (tabla 2.2) destaca por ser la primera teoría coherente de adsorción sobre una superficie plana desde el punto de vista cinético, explicando el fenómeno como un continuo “bombardeo” de moléculas adsorbiéndose sobre la superficie mientras otras se desorben a la misma velocidad (Do, 1998). Se basa en el modelo de adsorción de la monocapa ideal localizado, que supone que las moléculas son adsorbidas en centros específicos de la superficie del adsorbente, donde cada centro puede albergar una sola molécula y todos los centros tienen la misma energía. En

consecuencia, las moléculas de soluto adsorbidas no pueden emigrar a través de la superficie o interaccionar con moléculas vecinas. Un inconveniente de este modelo es que no considera la heterogeneidad de la superficie y no contempla la posibilidad de fenómenos de adsorción en multicapas. Por el contrario, la ecuación de Freundlich (tabla 2.2) sí que tiene en cuenta la heterogeneidad energética de la superficie y engloba la adsorción en multicapas, pero presenta el inconveniente de tratarse de un modelo puramente empírico. Además, no conduce a una capacidad de adsorción finita, si no que esta aumenta sin límite conforme lo hace la concentración en el equilibrio.

Tabla 2.2. Principales modelos propuestos para ajustar isotermas de adsorción (Hinz, 2001).

Nombre	Ecuación	$\lim_{C_e \rightarrow 0} \left(\frac{dq_e}{dC_e} \right)$	$\lim_{C_e \rightarrow \infty} q_e$	$\lim_{q_e \rightarrow \infty} C_e$	Tipo (Giles)
Langmuir	$q_e = q_{sat} \left(\frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \right)$	$q_{sat} \cdot k_L$	q_{sat}	n/a	L2
Doble Langmuir	$q_e = \frac{q_{s,1} k_1 C_e}{1 + k_1 C_e} + \frac{q_{s,2} k_2 C_e}{1 + k_2 C_e}$	$(q_{s,1} \cdot k_1 + q_{s,2} \cdot k_2)$	q_{sat}	n/a	L4
Langmuir Modificada	$q_e = q_{sat} \left(\frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e} \right) \left(\frac{1}{1 + k_2 C_e} \right)$	0	q_{sat}	n/a	S2
BET	$q_e = \left(\frac{k_1 C_e}{1 + k_2 C_e} \right) \left(\frac{1}{1 - k_3 C_e} \right)$	k_1	n/a	$1/k_3$	L3
Freundlich	$q_e = K_F C_e^n$	∞	∞	∞	L1, H1
General Freundlich	$q_e = q_{sat} \left(\frac{k_{GLF} C_e}{1 + k_{GLF} C_e} \right)^n$	∞	q_{sat}	n/a	L2, H2
General Langmuir Freundlich	$q_e = q_{sat} \left(\frac{(k_{GLF} C_e)^n}{1 + (k_{GLF} C_e)^n} \right)$	∞	q_{sat}	n/a	L2, H2
Redlich – Peterson	$q_e = q_{sat} \left(\frac{k_{RP} C_e}{1 + (k_{RP} C_e)^n} \right)$	$q_{sat} \cdot k_{RP}$	q_{sat}	n/a	L2
Toth	$q_e = q_{sat} \left(\frac{k_T C_e}{1 + (k_T C_e)^{1/n}} \right)$	$q_{sat} \cdot k_T$	q_{sat}	n/a	L2
Aranovich – Donohue	$q_e = \left(\frac{k_1 C_e}{1 + k_2 C_e} \right) \left(\frac{1}{1 - k_3 C_e} \right)^n$	k_1	n/a	$1/k_3$	L3

Para poder llevar a cabo el ajuste de datos experimentales en el caso de adsorción en multicapas y mantener el sentido físico de la ecuación de Langmuir, también se han empleado ecuaciones derivadas de ella que contemplan la adsorción en multicapa. En este sentido se pueden emplear los modelos propuestos por Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Aranovich-Donohue (AD) [21] (tabla 2.2). El primero de ellos se basa en una función racional mientras que el segundo emplea una función potencial. Igualmente, es posible recurrir a la ecuación General de Freundlich (tabla 2.2), que es una modificación de la ecuación de Freundlich.

También se puede realizar una modificación directa de la ecuación de Langmuir para completar la adsorción en multicapas, simplemente añadiendo un segundo término y obteniendo una doble Langmuir (tabla 2.2), de forma que se conserva por completo el sentido físico de la ecuación. En dicha ecuación, los términos $q_{m,1}$ y $q_{m,2}$ representan la capacidad máxima de adsorción en la primera capa y en la totalidad de las capas, respectivamente, mientras que K_1 y K_2 son las constantes de equilibrio de adsorción de las capas primera y sucesivas, respectivamente. La constante K_2 varía con la concentración de adsorbato, por las interacciones entre las moléculas adsorbidas y las de adsorbato en disolución, pudiéndose ajustar empleando un modelo potencial (ecuación 2.2).

$$K_2 = \alpha \cdot C_e^\beta$$

Ecuación 2.2

En todas las operaciones de separación, es posible trabajar en continuo o por cargas. Sin embargo, en el tratamiento de aguas residuales es mucho más común llevar a cabo la operación en continuo, debido a que permite tratar de forma más eficiente grandes caudales de efluentes. Por ello, aunque las isothermas de adsorción son unas herramientas muy útiles para conocer el potencial como adsorbente de un material para la separación de una sustancia, no bastan para llevar a cabo una evaluación técnica del proceso y su competitividad. Con este objetivo es imprescindible realizar estudios de adsorción en continuo. Existen dos formas de trabajar en continuo: en estado estacionario o en lecho fijo. En el primer caso, ambas fases (sólido y líquido) están en movimiento (lechos móviles), lo que supone un elevado coste de impulsión. Por este motivo, lo más común es trabajar haciendo pasar el fluido a tratar a través de un lecho

fijo con el adsorbente, de forma que el adsorbato queda retenido en el lecho y el efluente a la salida queda libre de él. Según va pasando el fluido a través del lecho, va aumentando la cantidad adsorbida sobre el sólido hasta que este no es capaz de retener todo el adsorbato que pasa a su través y empieza a aumentar la concentración a la salida del lecho (estado no estacionario). Además, la concentración de la disolución dentro del sistema varía en función de la posición (Aboul-Kassim y Simoneit, 2001).

De este modo, a medida que transcurre el tiempo, el lecho se va saturando con las moléculas de adsorbato. Debido a la resistencia que opone el sistema a la transferencia de las moléculas desde el seno de la disolución a los centros de adsorción, existe una zona de transición que separa la zona “*virgen*” del lecho y la de saturación (figura 2.4). En esta zona intermedia, el grado de saturación varía con un perfil en forma de S (figura 2.5).

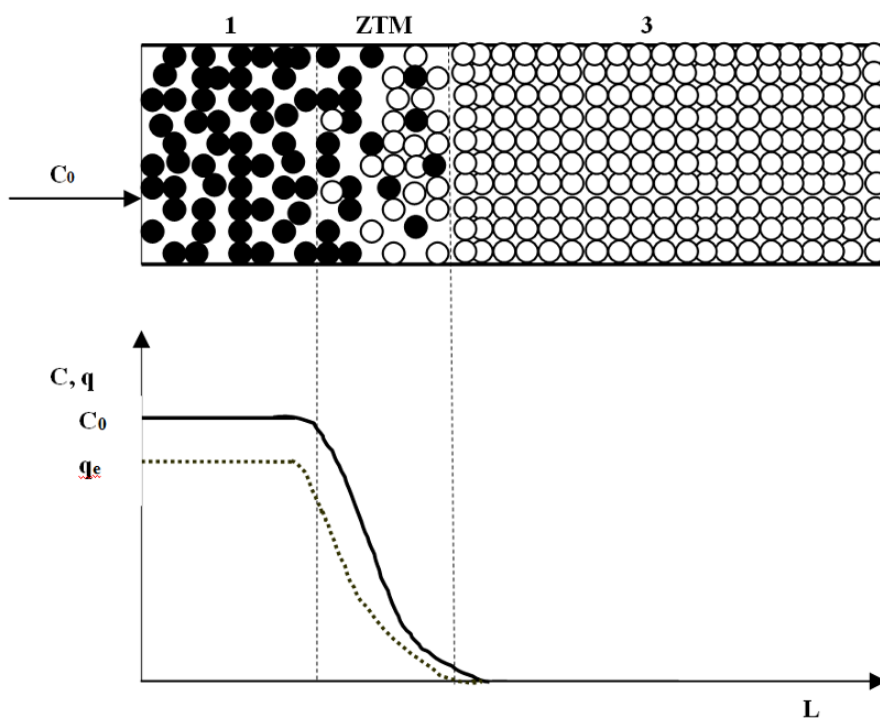


Figura 2.4. Perfiles de concentraciones y capacidad en las distintas zonas del lecho.

En la zona 1 de la figura no se produce adsorción, porque el adsorbente está saturado y tiene una concentración de adsorbato en la superficie (q_e) en equilibrio con la concentración de entrada en el lecho de adsorción (C_0). La zona 3 se mantiene “virgen” ya que no la ha alcanzado el adsorbato. La zona intermedia entre ambas se denomina zona de transferencia de materia (ZTM) y es donde se está produciendo la adsorción.

El tiempo transcurrido desde el comienzo de la operación, hasta que parte del adsorbato no es retenido y está presente en la disolución a la salida, se denomina tiempo de rotura (t_R); la curva que representa la evolución de la concentración del adsorbato a la salida recibe el nombre de curva de rotura, siendo creciente con el tiempo hasta que se alcanza la misma concentración a la salida que a la entrada del lecho, momento en que la adsorción cesa por haberse alcanzado el equilibrio en todo el lecho; dicho tiempo se denomina tiempo de saturación (t_S).

Las curvas de rotura son fundamentales para el diseño de los lechos fijos adsorción, ya que contienen mucha información sobre la dinámica del proceso de intercambio. En la figura 2.5. se muestra el ejemplo de una curva de rotura, como la variación del cociente $C_{Z=L}/C_0$ con el tiempo de operación.

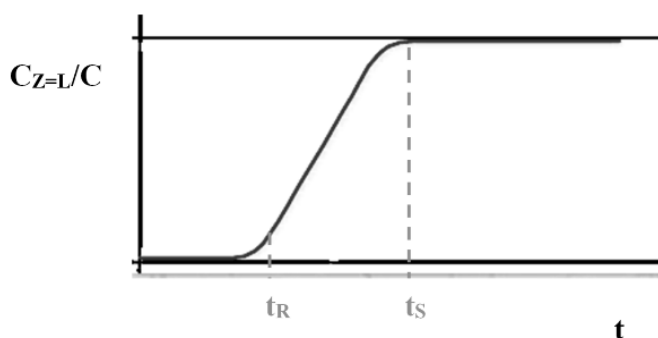


Figura 2.5. Curva de rotura de un proceso de adsorción en lecho fijo.

La pendiente de la curva de rotura depende principalmente de la velocidad de las etapas de transferencia externa y de difusión en los poros. Para medir la eficacia del proceso, se emplea un parámetro denominado grado de utilización del adsorbente, que consiste en el cociente entre la cantidad de adsorbato retenida en el lecho a tiempo de rotura y la cantidad correspondiente a saturación. Cuanto mayor sea la pendiente de la curva de rotura, más elevado es el grado de utilización y por tanto la eficacia del proceso.

De este modo, generalmente se llevan a cabo experimentos en lecho fijo a pequeña escala, por ejemplo mediante el uso de micro-columnas, para determinar estos parámetros característicos y así poder abordar el diseño de una instalación industrial de adsorción. En estos experimentos se determinan los parámetros de diseño más importantes: longitud de la zona de transferencia de materia (LZTM), tiempo de rotura (t_R , $C = 10\% C_0$), tiempo de saturación (t_S , $C = 90\% C_0$), capacidad de adsorción del lecho (q_T) y grado de utilización (%U). El parámetro LZTM se determina a partir del tiempo de rotura, el tiempo de saturación y la longitud del lecho empleando la ecuación 2.3. y es un importante parámetro de diseño ya que se debe minimizar para aumentar la capacidad de adsorción. Para calcular la capacidad de adsorción del lecho mediante la ecuación 2.4. se debe conocer la concentración inicial (C_0), la concentración y el volumen tratado en el tiempo de rotura (C_R , V_R) y la masa de adsorbente empleado (w). Por último, el grado de utilización del lecho, tal y como muestra la ecuación 2.5, resulta del cociente del área sobre la curva de rotura hasta el tiempo de rotura (a_R) entre el área total sobre ella (a_t).

$$LMTZ = L \cdot (t_S - t_R) / (t_S) \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$q_T = (C_0 - C_R) \cdot V_R / w \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$\%U = a_R / a_t \quad \text{Ecuación 2.5}$$

La forma de las curvas de rotura es característica de cada componente y del comportamiento específico de cada proceso de adsorción. Para modelar las curvas de rotura en bibliografía se han propuesto distintos modelos y en la tabla 2.3 se muestran los más empleados: Adams-Bohart, Thomas y Yoon-Nelson.

Tabla 2.3. Principales modelos propuestos para ajustar curvas de rotura.

Nombre	Ecuación	Constante cinética	Constante de adsorción
Adams-Bohart	$\ln \frac{Ct}{C_0} = K_{AB} \cdot C_0 \cdot t - K_{AB} \cdot N_0 \cdot \frac{Z}{F} = m \cdot t + b$	$K_{AB} = \frac{m}{C_0}$	$N_0 = \frac{-b}{K_{AB} \cdot \frac{Z}{F}}$
Thomas	$\ln \left(\frac{C_0}{Ct} - 1 \right) = \frac{K_{Th} \cdot q_0 \cdot w}{Q} - K_{Th} \cdot C_0 \cdot t = b + m \cdot t$	$K_{Th} = -\frac{m}{C_0}$	$q_0 = \frac{b}{K_{Th} \cdot \frac{W}{Q}}$
Yoon-Nelson	$\ln \left(\frac{Ct}{C_0 - Ct} \right) = K_{YN} \cdot t - \tau \cdot K_{YN} = m \cdot t + b$	$K_{YN} = m$	$\tau = \frac{-b}{K_{YN}}$

El modelo de Adams–Bohart postula que la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de adsorbente no saturado (capacidad de adsorción remanente) y la concentración de adsorbato en disolución (cantidad no adsorbida). Por tanto, este modelo ignora la presencia de resistencias para la difusión interena y externa del adsorbato y considera que éste se adsorbe directamente sobre la superficie. Los parámetros característicos del modelo son la constante cinética k_{BA} (L/mg·h) y la capacidad máxima de adsorción N_0 (mg/L).

El modelo de Thomas es el modelo más utilizado para el diseño de columnas de adsorción y al igual que el modelo de Adams–Bohart no tiene en cuenta las resistencias a la transferencia de material ni la dispersión axial. Este modelo permite ajustar con precisión la adsorción en sistemas con isothermas tipo Langmuir, donde la adsorción se produce en monocapa. Sus parámetros característicos son la constante cinética K_{TH} (L/mg·h) y la capacidad máxima de adsorción q_0 (mg/g).

El modelo de Yoon–Nelson es el más simple de los tres modelos y considera que la probabilidad de adsorberse de cada molécula de adsorbato disminuye a una velocidad proporcional a la cantidad de moléculas adsorbidas. Los parámetros característicos de este modelo son la constante de velocidad (K_{YN}) y el tiempo requerido para que la concentración de contaminante a la salida del lecho sea la mitad que a la entrada (τ).

Antes de diseñar un sistema de tratamiento de aguas por adsorción es necesario siempre llevar a cabo estudios preliminares en lecho fijo, para estudiar su aplicación a escala piloto e industrial. Para ello, pueden emplearse sistemas con micro-columnas, que contribuyen a reducir el consumo de material y facilitan la obtención de resultados respecto a la implantación del proceso a escala piloto. En 1991 B. Crittenden diseñó un test con pequeñas columnas (RSSCT: Rapid Small Scale Column Test) para predecir la adsorción de compuestos orgánicos en carbón activado (Crittenden et al., 1991). Éste consiste en cargar pequeñas columnas con el adsorbente en forma de partículas de pequeño tamaño. Éste es seleccionado de forma que el transporte de materia y la hidrodinámica sean equivalentes a las que se darían en el lecho a escala industrial, obteniéndose curvas de rotura muy similares. Para que esto se verifique es fundamental seleccionar de forma apropiada los parámetros de operación. Entre ellos destacan: el tamaño de partícula, el diámetro de columna, la longitud del lecho (masa de adsorbente) y el tiempo de residencia (caudal de efluente tratado).

Es importante no perder de vista que el parámetro de operación más importante en los procesos de adsorción es el adsorbente empleado. Existen numerosos sólidos disponibles y la selección vendrá determinada por sus propiedades. En general, es deseable que el material presente una elevada superficie específica, un gran volumen de poros accesibles para el adsorbato, una alta estabilidad hidrotérmica y mecánica, y que sea fácilmente regenerable o tenga un bajo coste (Vieira, 2009).

2.5 ADSORBENTES.

Los adsorbentes más empleados en el tratamiento de aguas residuales son: gel de sílice, alúmina, resinas sintéticas y, sobre todo, carbón activado (Annadurais, 2002). El coste es un parámetro importante a la hora de la elección del adsorbente. Por ello, actualmente se busca desarrollar alternativas más económicas frente al carbón activado como pueden ser zeolitas, arcillas, silicatos o residuos sólidos orgánicos (Gupta y Suhas, 2009). Algunos de los materiales más estudiados hasta ahora se muestran en la figura 2.6.

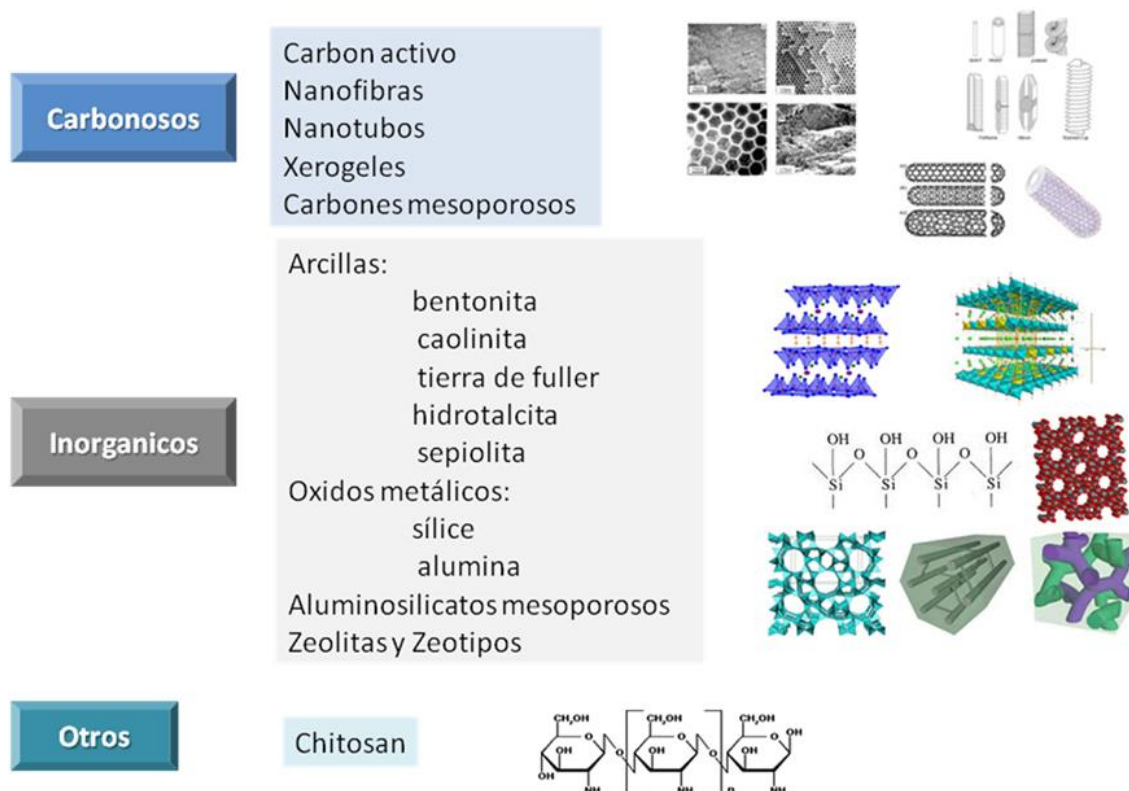


Figura 2.6. Adsorbentes más empleados en tratamiento de efluentes coloreados (Mestanza, 2012)

2.5.1 Gel de sílice.

El gel de sílice está compuesto prácticamente en su totalidad por SiO_2 . La sílice pura, SiO_2 , es un material no polar y químicamente inactivo, como el cuarzo. Sin embargo, cuando están presentes en su estructura grupos hidroxilos (silanos), como es el caso del gel de sílice (figura 2.7), la superficie se convierte en muy polar e hidrofílica, aumentando su reactividad (Dong, 1998).

Generalmente, se prepara por coagulación coloidal del ácido silícico, el cual se obtiene al mezclar en disolución acuosa silicato sódico (Na_2SiO_3) y ácido clorhídrico. Como consecuencia, se forman partículas finas de ácido silícico ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), altamente reactivas, que polimerizan dando lugar a un precipitado blanco de estructura gelatinosa que es propiamente el gel de sílice.

Este precipitado es lavado, secado y activado térmicamente, de forma que se obtienen unos gránulos porosos no cristalinos de diversos tamaños. Durante la fabricación se puede controlar la formación de los poros y obtener así distintos tipos de gel de sílice. Para ello, se pueden variar parámetros como el pH de reacción o la temperatura de activación. El tamaño de poro del material obtenido suele estar en torno a 2 – 7 nm y la superficie externa desde 250 m^2/g hasta 650 m^2/g (Yang, 2003).

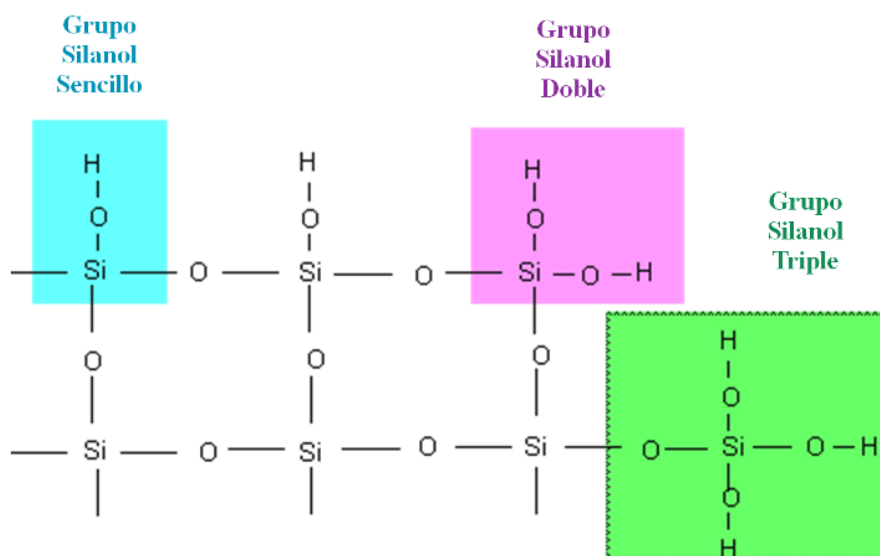


Figura 2.7. Grupos hidroxilos en la superficie del gel de sílice.

Los grupos silanol activos en la superficie de los materiales silíceos son los elementos clave que determinan su uso como adsorbentes, pues son quienes establecen las interacciones con los adsorbatos. Su distribución en la superficie del adsorbente no es homogénea y habrá grupos muy próximos que puedan unirse mediante puentes de hidrógeno (grupos B y C de la figura 2.8), mientras que otros permanecerán aislados (grupo A de la figura 2.8) (Dong, 1998).

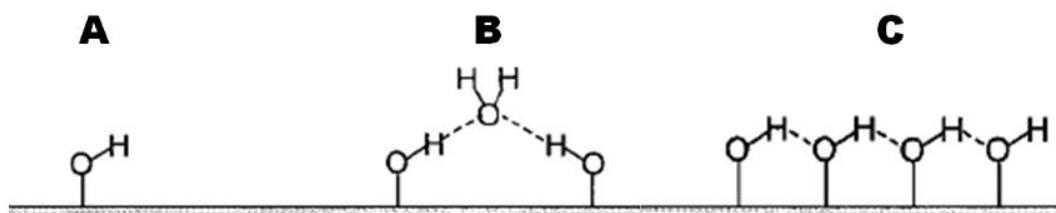


Figura 2.8. Grupos silanol presentes en la superficie de SBA-15 y gel de sílice.

En la última década, se han llevado a cabo varias investigaciones sobre la adsorción de colorantes en gel de sílice, por tratarse de un material barato y de fácil regeneración térmica. Sin embargo, tal y como se aprecia en la tabla 2.4, las capacidades de adsorción obtenidas son bajas.

Tabla 2.4. Capacidades de adsorción de distintos colorantes sobre gel de sílice y otros materiales silíceos amorfos.

Material	Colorante	q_m (mg/g)	Fuente
Nano-fibras de sílice	Azul de metileno	10	Zhao (2008)
Gel de sílice modificado	Reactive red RB	14	Cestari (2007)
	Reactive yellow GR	30	
Gel de sílice modificado	Reactive blue 19	25	Andrzejwska (2004)
Gel de sílice comercial	Verde malaquita	8	Samiey (2010)

2.5.2 Silicatos mesoporosos de estructura ordenada.

Estos materiales presentan un ordenamiento estructural constituido por mesoporos unidimensionales cuyo diámetro depende de las condiciones empleadas en su síntesis. En general, presentan una elevada accesibilidad al interior de los poros, lo que favorece su empleo en procesos de catálisis y adsorción.

El desarrollo de estos materiales se inició con la obtención de los FSM (Yanagisawa, 1990), sintetizados a partir de un polisilicato laminado (Kanemita), con una estrecha distribución de poro y una elevada superficie específica. Sin embargo, el verdadero impulso se produjo en 1992 cuando científicos de Mobil Oil sintetizaron un silicato mesoporoso ordenado, dando lugar a una nueva familia de materiales, denominados M41S, con una distribución regular de poros entre 2 y 10 nm (Beck, 1992).

Dentro de esta familia destaca, por su gran aplicación, la MCM-41, de estructura hexagonal. Otros silicatos mesoporosos agrupados dentro de los M41S son el MCM-48, con estructura cúbica, y el MCM-50, con estructura laminar. La preparación de todos ellos se basa en un mecanismo iónico, donde se utilizan tensoactivos como agentes directores de la estructura. Estos tensoactivos denominados surfactantes son moléculas anfifílicas, con grupos polares hidrofílicos y grupos apolares hidrofóbicos. Esto hace que en presencia de un disolvente polar como el agua formen micelas (con la parte polar hacia el exterior y la apolar hacia el interior) para minimizar las repulsiones entre la parte apolar y el disolvente. La estabilidad de estas micelas, su longitud y su agrupación dentro del cristal líquido formado, determinarán el proceso de síntesis del material.

El principal modelo empleado para explicar la síntesis de estos materiales es la teoría del cristal líquido. En este modelo, el promotor de la estructura es una mesofase líquida cristalina, formada por la disposición de las micelas. Por ello, el silicato que se obtiene posee una estructura con huecos con la forma de la mesofase. Generalmente, primero se forma la mesofase y luego se añaden las especies de silicato, que polimerizan en dicha mesofase (figura 2.9). También es posible realizar la síntesis añadiendo las especies de silicato a la mezcla de reacción; éstas compensan la carga positiva de las especies catiónicas de las micelas, generando una capa de silicato sobre las mismas. La estructura final del material se forma al eliminar el promotor, y se corresponderá con la disposición que tengas previamente

las micelas. El promotor puede ser eliminado por distintas técnicas: calcinación, extracción con disolventes, etc. De este modo, se pueden obtener materiales que presentan estructuras porosas con un alto orden bi y tridimensional, formadas por canales unidireccionales o con sistemas de cavidades interconectadas.

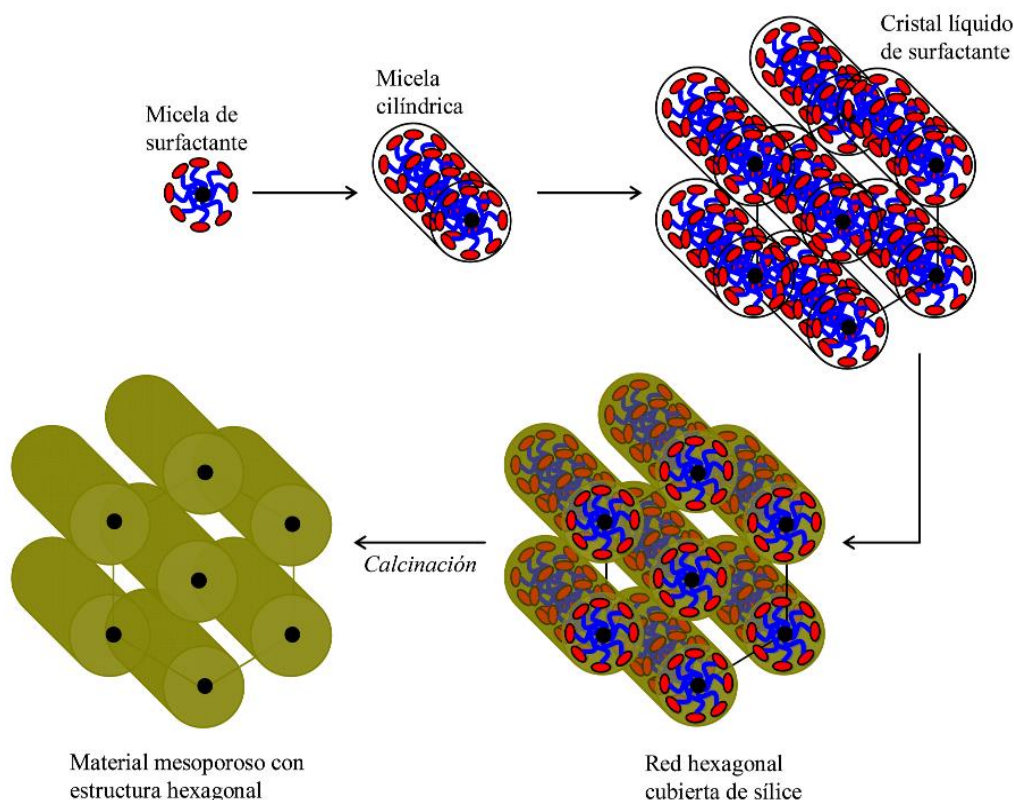


Figura 2.9. Esquema de la síntesis de MCM-41.

Otras teorías para explicar la síntesis de silicatos mesoporosos de estructura ordenada son el modelo de ensamblaje y el modelo cooperativo. El modelo de ensamblaje propone que las micelas de surfactante, dispuestas al azar, se cubren por una o varias capas de sílice, y esto hace que se junten y formen agregados micelares. Al eliminar el surfactante, se produce la condensación de las especies inorgánicas. Por el contrario, el modelo cooperativo postula que las especies silíceas actúan como ligandos polidentados y se enlazan con el surfactante formando una interfase con una fuerte interacción orgánico-inorgánico. A continuación, polimerizan las especies de sílice de la interfase, reduciéndose su carga negativa. Finalmente, se produce el ajuste de las cargas en la superficie, provocando un cambio estructural (Zhao, 1998).

La concentración de surfactante influye de forma definitiva en la organización de sus moléculas. A bajas concentraciones, están en forma de moléculas libres disueltas. Al aumentar la concentración se van formando micelas pequeñas, y si se sigue aumentando se agrupan formando varillas cilíndricas, hasta finalmente dar lugar a varillas con estructura hexagonal (fase cristal líquido). A mayores concentraciones, se forman fases de mayor estabilidad (estructura cúbica y finalmente laminar). Las concentraciones en que se verifica cada una de estas disposiciones de las micelas son las denominadas concentraciones micelares críticas y depende de la temperatura de reacción y el agente director de la estructura empleado. Atendiendo al método de síntesis del material, se pueden establecer tres grupos:

- **Materiales M41S:** introducidos por Beck y Col. a principios de la década de los noventa (Beck, 1992), son silicatos y aluminosilicatos con diferentes simetrías: hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) o laminar (MCM-50). Para su obtención se emplean tensoactivos como haluros de etiltrimetilamonio y el mecanismo de síntesis se considera iónico porque las especies que participan están cargadas, pudiéndose llevar a cabo tanto en medio básico como en medio ácido.
- **HMS y MSU:** desarrollados por el grupo de Pinnavaia (Bagshaw, 1995), se sintetizan en medio neutro basándose en interacciones por puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals entre los tensoactivos. Estos pueden ser óxido de polietileno, aminas no iónicas primarias o precursores de sílice oligoméricos neutros. Poseen una estructura de poros menos ordenada que los materiales tipo M41S, pero la distribución del diámetro de poro es monodispersa y tienen mayor estabilidad térmica debido al mayor espesor de las paredes de los poros.
- **Materiales tipo SBA:** sintetizados por Stucky y sus colaboradores a finales de la década de los noventa (Zhao, 1998), el más importante y conocido es la SBA-15, de estructura hexagonal, debido a su gran potencial en diversas aplicaciones, aunque hay otros muchos (SBA-1, SBA-6, SBA-16, etc).

En la síntesis de SBA-15 se utilizan como agentes directores de la estructura copolímeros anfipáticos de bloque de dos o tres unidades, disueltos en medio ácido, principalmente de polióxido de etileno (PEO) y polióxido de propileno (PPO) con la secuencia PEO-PPO-PEO (figura 2.10). El espesor de la pared, así como el tamaño de poro, dependen del copolímero empleado, la temperatura (35–140°C) y los tiempos de síntesis (11–72 h).

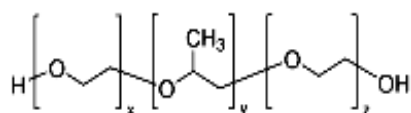


Figura 2.10. Cadena de Pluronic.

La temperatura de síntesis influye en la longitud de las cadenas de surfactante, ya que estas se pueden alargar más a medida que aumenta la temperatura. Con ello aumenta el diámetro de la micela y por tanto el tamaño de poro de la SBA-15 obtenida. Sin embargo, una elevada temperatura en el sistema de reacción hace que no se presenten las condiciones termodinámicas idóneas para que ocurra la condensación de las micelas y no se obtenga el ordenamiento hexagonal característico del material.

La SBA-15 presenta una estructura abierta con largos canales hexagonales y con un tamaño de poro característico dentro del intervalo de los mesoporos (2 – 50nm). Está constituida por grupos SiO_4^{-4} con estructura tetraédrica, unidos por los vértices formando canales. Esta estructura primaria se combina en las tres direcciones del espacio y da lugar a la estructura hexagonal final (figura 2.11). Esto le permite alcanzar superficies específicas superiores a $1000\text{m}^2/\text{g}$ y volúmenes de poro entre 0,7 y $1,2\text{ cm}^3/\text{g}$. Además, suelen tener una distribución de tamaño de poros estrecha, ajustada entre 15 – 100 Å.

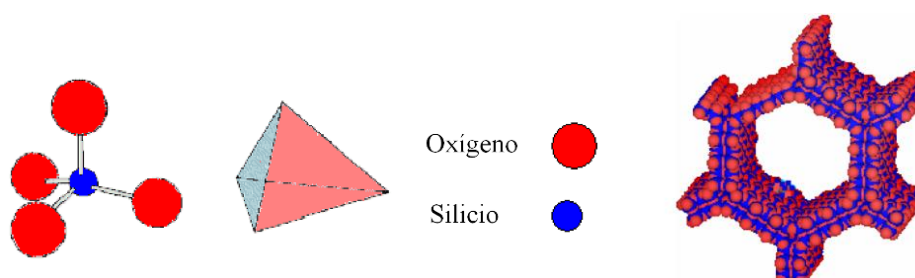


Figura 2.11. Tetraedros de sílice y estructura tridimensional de la SBA-15.

Las principales ventajas de la SBA-15 frente a la MCM-41 se deben a la posibilidad de alcanzar mayores tamaños de poro y al mayor espesor de pared (3 – 7 nm) que le proporciona una estabilidad térmica e hidrotérmica mucho mayor. Ambos silicatos han sido estudiados como adsorbentes para la eliminación de colorantes en aguas residuales, como puede apreciarse en los datos sobre capacidades de adsorción de la tabla 2.5.

Tabla 2.5. Capacidades de adsorción de colorantes sobre silicatos mesoporosos de estructura ordenada halladas en bibliografía.

Silicato mesoestructurado	Colorante	q _m (mg/g)	Fuente
MCM-41	Azul de metileno	12	Wang y Li (2006)
MCM-48		11	
MCM-50		22	
SBA-15	Azul de metileno	18	Chen (2012)
	Rhodamine B	12	
	Methyl Orange	16	
SBA-15 (modificada)	Azul de metileno	60	Huang (2011)
	Reactive Black 5	4	
	Janus Green B	70	
HMS	Remazol red 239	8	Asouhidou (2009)

2.5.3 Carbón activado.

El carbón activado es el adsorbente más antiguo conocido y el de uso más extendido. En general, los carbones porosos se obtienen a partir de materia prima carbonosa mediante un proceso térmico en ausencia del aire (pirólisis) en el que se extraen los componentes volátiles. La materia prima puede ser de muy diversos tipos, ya que el único requisito es que presente un alto contenido en carbono. De este modo, pueden usarse como materia prima cáscaras de coco, residuos vegetales, madera, turba, lignito o incluso residuos industriales de derivados del petróleo como por ejemplo neumáticos (Jankowska, 1991). Además, su superficie puede ser activada físicamente (mediante altas temperaturas durante un largo tiempo) o químicamente (mediante agentes químicos como el ácido fosfórico).

El carbón activado presenta una estructura muy porosa, lo que le otorga una gran superficie específica, generalmente en el entorno de los 700 – 1000 m²/g. La mayor parte de ella es debida a los microporos, que suponen más de las tres cuartas partes del volumen total de poros (Rodríguez, 2009).

Su aplicabilidad para el tratamiento de aguas residuales está ampliamente demostrada desde hace años. El uso de carbón activado es especialmente adecuado para la depuración de aguas debido a que presenta una alta capacidad de adsorción para muy diversos contaminantes incluso a bajas concentraciones de los mismo y generalmente los contaminantes presentes en las aguas residuales, aunque tengan alta toxicidad, suelen estar en bajas concentraciones (Weber, 1970).

Sin embargo, el carbón activado presenta el importante inconveniente de que al emplearlo en forma granular el tiempo requerido para la adsorción es muy elevado (semanas), y si se emplea pulverizado resultan más complicados los procesos de separación del efluente (Najm, 1991).

Para la obtención del carbón activado lo primero es llevar a cabo la carbonización de la materia prima, eliminando de ella los componentes no carbonosos (H, O, N, P, etc.). Para ello, es necesario someterla a elevadas temperaturas en ausencia de oxígeno. Posteriormente, se procede a la activación del material para aumentar la porosidad y la superficie específica del mismo, confiriéndole las propiedades que le convierten en un magnífico adsorbente (Aboul-Kassim y Simoneit, 2001). Es posible llevarla a cabo por medios físicos (oxidación a alta temperatura en atmósfera oxidante) o químicos (deshidratación del material empleando compuestos de carácter ácido y alta reactividad).

La estructura del carbón obtenido dependerá del precursor, la temperatura de carbonización y el proceso de activación empleado. En todos los casos se trata de una estructura microcristalina, menos ordenada que la del grafito, y de una gran complejidad (Menéndez y Martin-Gullon, 2006). Lo mismo sucede con su química superficial, que puede considerarse como una superficie muy compleja con diversos grupos oxigenados (figura 2.12).

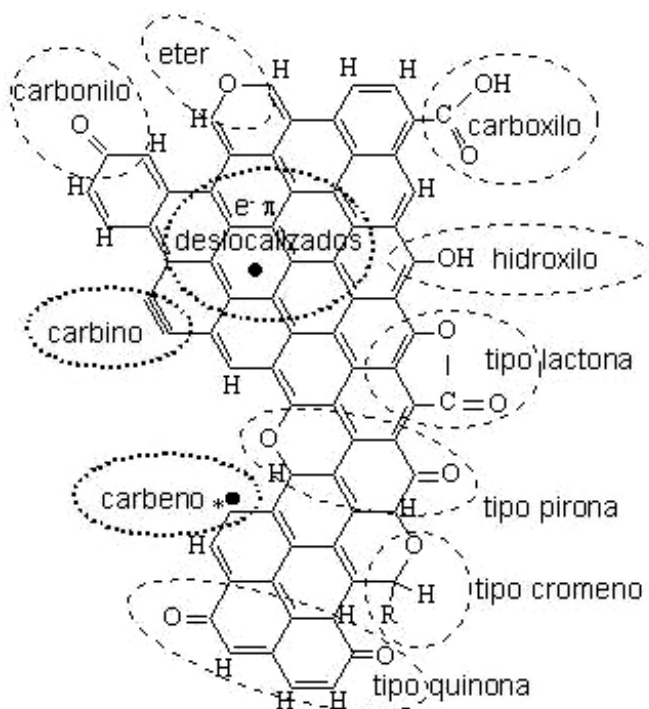


Figura 2.12. Esquema de la química superficial del carbón activado (Louis, 2009).

Al tratarse de un adsorbente estudiado en profundidad, ampliamente utilizado y con unas magníficas propiedades superficiales, ha sido también el adsorbente más empleado en el tratamiento de aguas residuales coloreadas. La bibliografía disponible acerca de su aplicación en la adsorción de colorantes es muy extensa, por lo que tan sólo se muestra un breve resumen de ella en la tabla 2.4. En ella, se presentan valores de la capacidad de adsorción del carbón activo para distintos colorantes reactivos y para el azul de metileno. Es importante destacar que incluso para un mismo colorante, la capacidad de adsorción sobre carbón activado varía enormemente en función del método de obtención del carbón y las condiciones experimentales de la adsorción (E.N. El Qada, 2008).

Tabla 2.6. Capacidades de adsorción de diferentes colorantes sobre carbón activado.

Suministrador	Colorante	q_e (mg/g)	Fuente
E. Merk (India)	Azul de metileno	296	Kannan y Sundaram (2001)
Merck (Turquía)	Azul de metileno	200	Karaca (2008)
Calgon Company (EEUU)	Azul de metileno	300	Wang y Zhu (2007)
Filtrisorb Corporation (EEUU)	Reactive red 5	278	Aksu y Tezer (2005)
Merck Co. (Taiwan)	Reactive red M-2BE	225	Machado (2011)
Chemviron Carbon (RU)	Remazol yellow	290	Al – Degr (2008)
Calgon Company (EEUU)	Reactive Blue 2	230	Al – Degr (2008)
	Reactive Yellow 2	210	
	Reactive Red 4	110	

A pesar de que el carbón activado es claramente el adsorbente más empleado debido a su gran superficie específica y las propiedades químicas de su superficie, es un material con un alto coste y de difícil regeneración (Robinson, 2001; Aksu, 2000). Además, su eficacia en la eliminación de colorantes se ve limitada por el gran tamaño molecular de estos (Tseng, 2005; Mizuho, 2002; Wang, 2005^b), ya que el carbón activado es un material fundamentalmente microporoso (Fierro, 2006). Por ello, se requieren elevados tiempos de operación y no es posible aprovechar gran parte de la superficie microporosa del carbón (Derylo-Marczewska, 2010). En este sentido una buena alternativa como adsorbentes para el tratamiento de efluentes coloreados son los carbones de estructura mesoporosa.

2.6 CARBONES MESOPOROSOS.

Los carbones mesoporosos no solo presentan un elevado tamaño de poro, sino también una alta superficie específica y unas buenas propiedades químicas propias de los materiales carbonosos, lo que les hace especialmente adecuados para la adsorción de moléculas de gran tamaño como polímeros, proteínas y colorantes (Han, 2000). A las propiedades del carbón activado convencional se le unen las propiedades de los materiales mesoporosos, por lo que han despertado un gran interés por sus posibles aplicaciones como soportes catalíticos, como catalizadores, electrodos y para el tratamiento de aguas residuales como adsorbentes en procesos de separación y purificación (Alvarez y Fuertes, 2004). El hecho de disponer de una distribución de tamaño de poro centrada en el intervalo de los mesoporos no sólo supone una importante mejora en cuanto al proceso de adsorción de los colorantes, sino que además facilita la regeneración posterior del adsorbente.

Existen cuatro métodos de obtención de carbones mesoporosos: activación catalítica, carbonización con polímeros, método sol-gel y eliminación de promotores.

Activación catalítica

Se basa en introducir en la matriz de carbono partículas catalíticas que dirijan la formación de poros en la matriz. Por ejemplo, se emplean partículas de níquel en la gasificación de carbón para obtener poros de 10nm (mesoporos). También se pueden añadir compuestos organometálicos para obtener materiales con el valor deseado de superficie específica y cantidad de mesoporos (Tamai, 2000). Presenta el inconveniente de que la introducción del metal en la matriz del carbón no se puede evitar y, en el caso de trabajar en disoluciones acuosas, el metal puede migrar a la disolución contaminándola. Por ello, no está aconsejada cuando el carbón obtenido quiere emplearse en el tratamiento de aguas residuales.

Carbonización de mezcla de polímeros.

Se mezclan dos polímeros carbonados inmiscibles con distinta estabilidad térmica. Uno de ellos contiene la matriz del carbón y mantendrá su estructura a pesar de los tratamientos a elevadas temperaturas; el otro polímero se descompondrá a fase gaseosa y abandonará la matriz, provocando la formación de poros dentro de la estructura del otro polímero (figura 2.16). La interacción que se establezca entre ambos polímeros determina la morfología del carbón mesoporoso final, pudiéndose obtener poros con un tamaño desde los nanómetros hasta los milímetros (Ozaki, 1997).

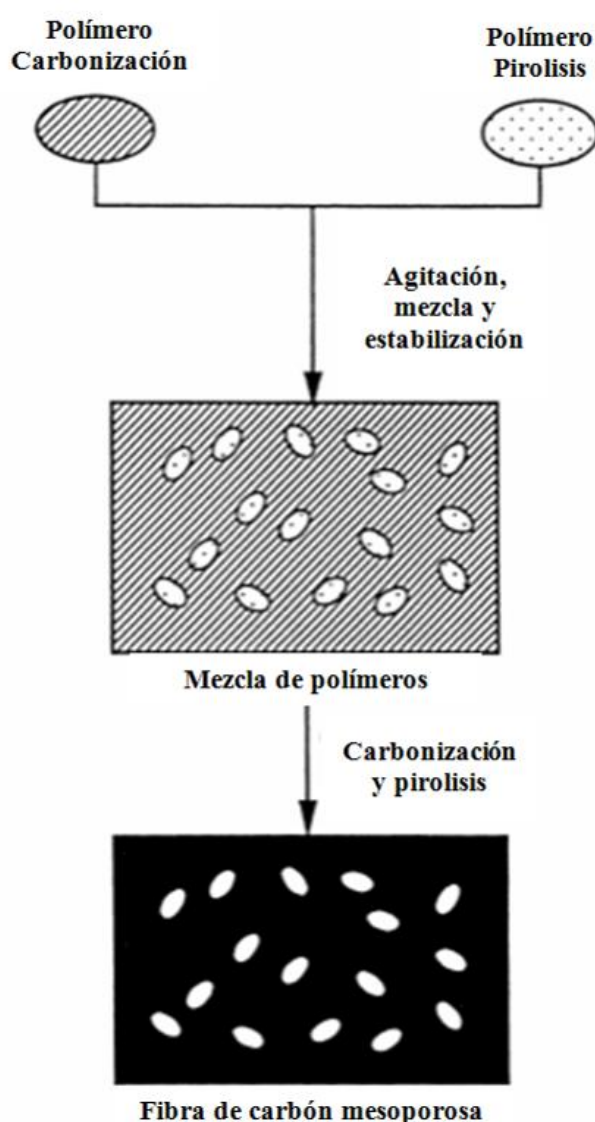


Figura 2.13. Esquema de la carbonización de mezcla de copolímeros (Kyotani, 2000).

Síntesis de geles de carbón (método sol–gel).

Los xerogeles de carbón se obtienen por la carbonización de geles orgánicos, obtenidos tras la polimerización sol-gel de un monómero polifuncional en disolución. A pesar de que muchas reacciones orgánicas pueden tener lugar a través de una transición sol-gel formando un gel entrecruzado, sólo algunas se pueden convertir en un xerogel. Para ello, es necesario que existan interacciones favorables polímero-disolvente durante la polimerización que impidan la separación macroscópica de las fases y que se produzca un alto grado de entrecruzamiento intra e intermolecular (Pekala y Fricke, 2001).

Existen distintos métodos, pero con diferencia el más común es el basado en la polimerización sol-gel de resorcinol (R) y formaldehído (F) en disolución acuosa. Primero se disuelven en agua ambos reactivos junto a un catalizador básico, y se someten a un programa de temperaturas–tiempo en un recipiente cerrado (etapa de gelación y curado). El gel obtenido se seca (etapa de secado) y finalmente se somete a pirolisis (etapa de carbonización) (Matos, 2006).

En la fase de gelación y curado, el catalizador básico promueve la formación de los aniones de resorcinol y se producen reacciones de adición hidroximetil con el formaldehído (figura 2.14). Esto hace que se active el anillo, y se produzca la condensación (grupos metil y puentes metil-éter) y polimerización (figura 2.15). Tras esto, las partículas de polímero se agregan en una estructura altamente interconectada (aquagel) (Matos 2006).

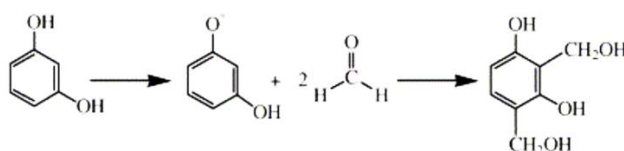


Figura 2.14. Reacción de adición entre formaldehído y resorcinol.

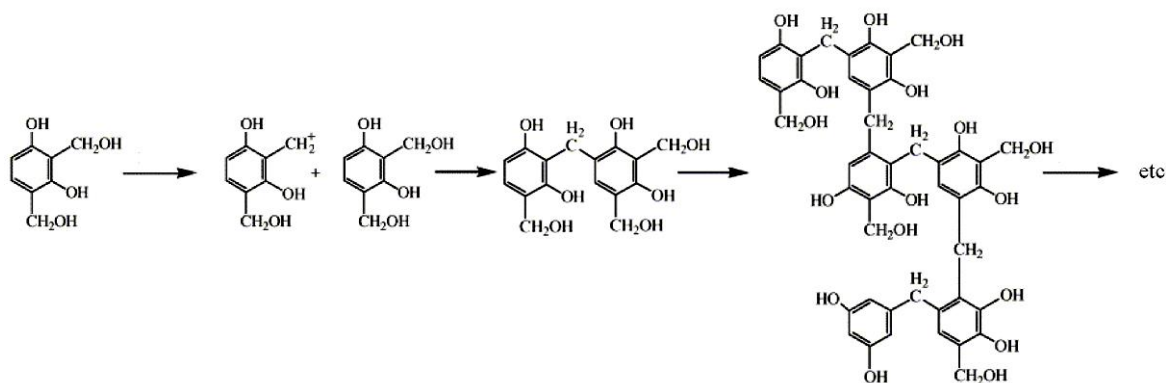


Figura 2.15. Reacción de condensación y polimerización.

Al eliminar el disolvente en la etapa de secado, se generan huecos entre las partículas primarias, dando origen a la macro y mesoporosidad. Por ello, la forma de eliminación del disolvente va a condicionar la estructura porosa del gel obtenido. Así, según las condiciones de secado se distinguen: aerogeles, xerogeles y criogeles.

En el caso de los aerogeles, el secado se produce en condiciones supercríticas para mantener al máximo el esqueleto poroso del gel. Para ello, primero se intercambia el agua empleada como disolvente en la reacción por un disolvente orgánico (acetona, metanol, isopropanol, etc.) y a continuación se intercambia este con otro disolvente de muy baja tensión superficial. Generalmente se emplea CO_2 , que tiene además unas condiciones críticas muy moderadas ($45\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 11 MPa). En condiciones supercríticas desaparece la distinción entre fases (y la tensión superficial entre ambas) y esto permite eliminar el disolvente manteniendo la estructura del gel (Shimoyamaa, 2010).

En el caso de los xerogeles, el secado se produce en condiciones subcríticas, pero de forma gradual, empleando un programa de temperaturas. El secado provoca tensiones en el esqueleto poroso debido a la tensión superficial de la interfase, pudiendo colapsar los poros de gran tamaño ($d_{\text{poro}} > 1\text{ nm}$). Para evitarlo, el programa de secado debe adecuarse a la resistencia mecánica de la estructura del gel (Leonard, 2005).

En el caso de los criogeles, el secado se produce por liofilización, es decir, se congela el disolvente y se elimina por sublimación, evitando que se forme la interfase líquido-vapor. Suele provocar un ligero encogimiento del gel al eliminar el disolvente (Tamon, 2000).

Eliminación de promotores.

Este método consiste en la carbonización de un compuesto orgánico en los poros de una sustancia inorgánica que actúa de promotor y la posterior eliminación del promotor para dejar sólo la matriz de carbón resultante (figura 2.16). De este modo, es posible ajustar las propiedades del material a partir de la selección del promotor, y obtener carbones mesoporosos con una estructura acorde a las aplicaciones a las que vaya destinado el material (Fuertes, 2003^a).

Existen distintas vías para llevar a cabo este método de síntesis: impregnación en fase líquida, impregnación en fase vapor o deposición química en fase vapor. En el primer caso, se llenan los poros del promotor con un prepolímero (alcohol furfurílico, pirrol, etc.) o un polímero (sacarosa, resina fenólica, etc.) en fase líquida, que posteriormente se carboniza. En el segundo caso el prepolímero se introduce en fase vapor y en el tercero el carbono se deposita dentro del molde por medio de la descomposición de un hidrocarburo (etileno, propileno, etc.) a elevada temperatura (Kyotani, 2000).

Pueden emplearse muy diversos promotores: zeolitas, gel de sílice, materiales de sílice mesoestructurados, etc. Estos últimos, a pesar de resultar mucho más caros, presentan un mayor control de la porosidad creada, lo que permite obtener a partir de ellos carbones mesoporosos ordenados (*Ordered Mesoporous Carbons, OMCs*). Por el contrario, al emplear gel de sílice, sin estructura ordenada pero de coste significativamente inferior, se obtienen carbones mesoporosos desordenados (*Disordered Mesoporous Carbons, DMCs*).

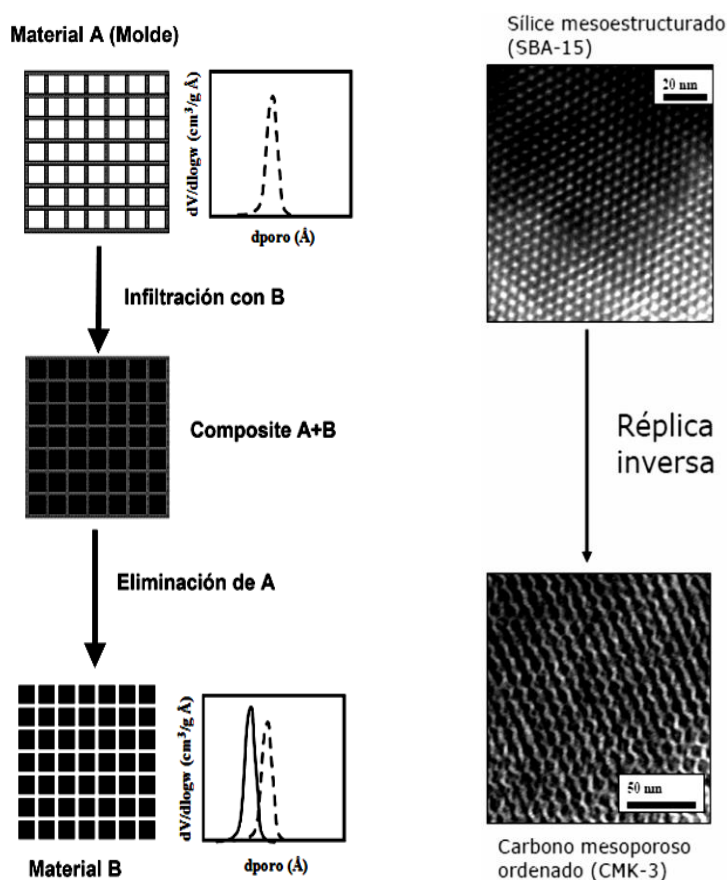


Figura 2.16. Esquema de la síntesis por eliminación de promotores.

2.6.1. Carbones mesoporosos ordenados (OMCs).

Los carbones porosos estructurados son similares al MCM – 41, con la diferencia de no estar ordenados atómicamente. En su síntesis se emplea como material de partida (plantilla) un sólido poroso ordenado como la MCM – 48 y la SBA–15. No es posible emplear MCM–41, puesto que una de las condiciones es que deben existir interconexiones entre los poros del material silíceo para garantizar la estabilidad del material resultante tras la eliminación de la plantilla (figura 2.17).

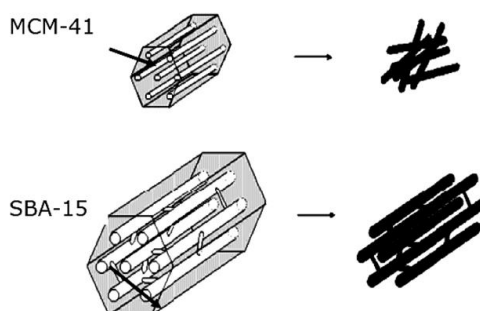


Figura 2.17. Diferencias en la eliminación de promotores con y sin interconexiones.

El proceso consiste en realizar la carbonización de precursores dentro del sistema de red de mesoporos tridimensional. Los precursores más adecuados son la sacarosa, el alcohol furfúrico o las resinas fenólicas. Posteriormente, se retira la plantilla con una disolución de ácido fluorhídrico (HF) o exponiéndolo durante varias horas a una disolución de sosa (NaOH) concentrada y caliente. Como resultado se obtiene la reproducción negativa del material silíceo, ya que el carbón ocupaba sus poros (figura 2.18) (Ryoo, 2001).

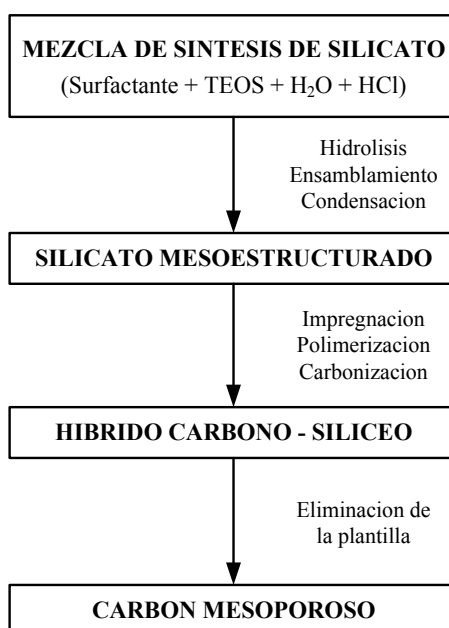


Figura 2.18. Pasos requeridos para la síntesis de OMCs.

Para realizar la carbonización de los precursores se somete la muestra a pirolisis, de forma similar a la empleada para la preparación ordinaria de materiales porosos de carbono. Sin embargo, debe restringirse la pirolisis para los poros deseados, para lo cual se emplea un catalizador como el ácido sulfúrico para la descomposición de carbohidratos.

Existen dos formas de introducir el precursor de carbono, bien recubriendo las paredes de los poros de sólido mesoporoso silíceo o bien llenando por completo los poros. Según como se produzca se forma un tipo distinto de carbon mesoporoso: barra o tubo (figura 2.22). Es complicado lograr que sólo se recubran las paredes debido a la condensación capilar o el fenómeno de llenado de poros. Incluso dispuestos en forma de película los precursores puede experimentar el llenado de los poros durante los procesos de polimerización y carbonización, según sea el diámetro de poro y la naturaleza del precursor.

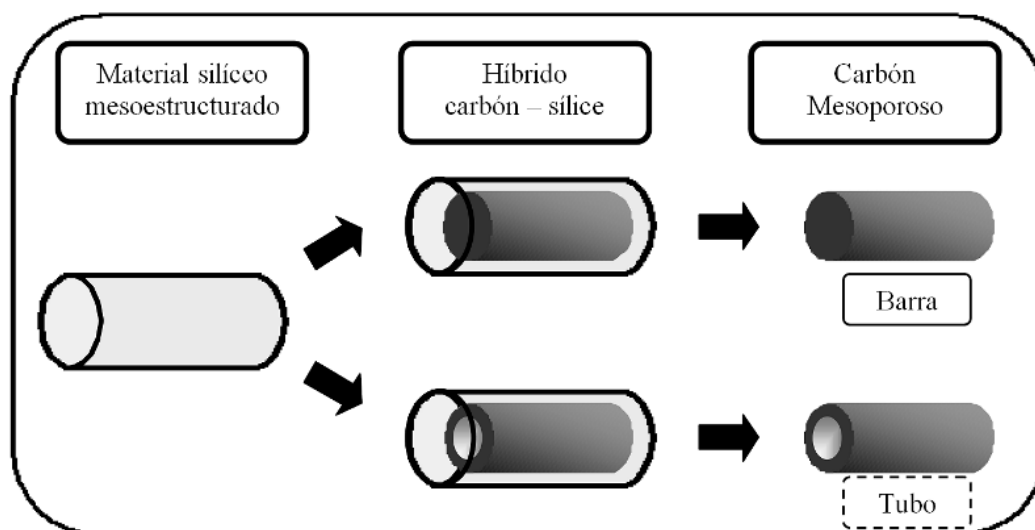


Figura 2.19. Tipos de carbón mesoporoso según el llenado de los poros.

En caso de realizar el llenado en forma de barra, la estructura porosa del material obtenido es exactamente la réplica de la del material plantilla. De esta forma, al analizar las muestras mediante microscopía electrónica de transmisión se observa que los poros en los materiales carbonosos obtenidos (figura 2.20) se corresponden con las paredes en el material plantilla (figura 2.21) y que durante el proceso de llenado la matriz carbonosa se encuentra ocupando los poros de la plantilla (figura 4.22).

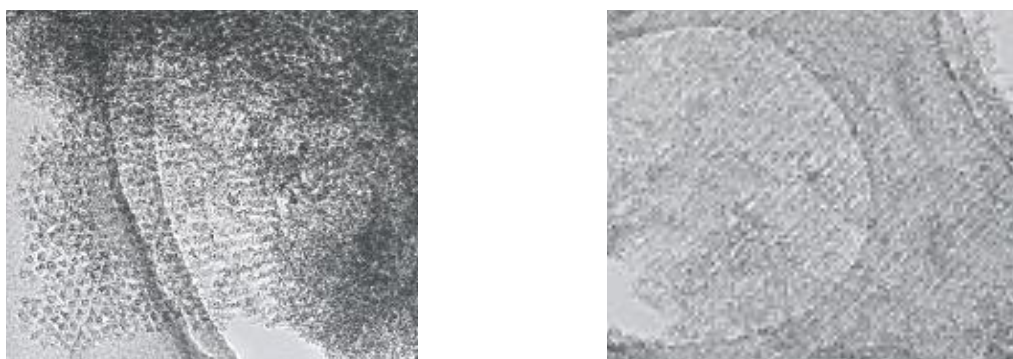


Figura 2.20. Microfotografías TEM de OMC.

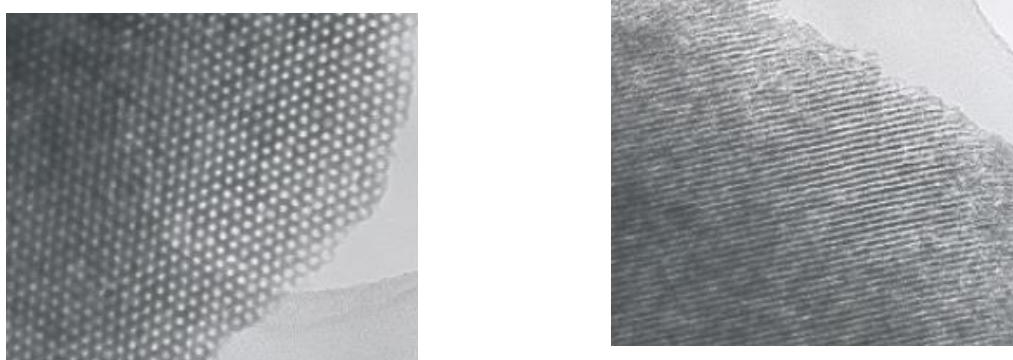


Figura 2.21. Microfotografías TEM de plantilla (SBA-15).

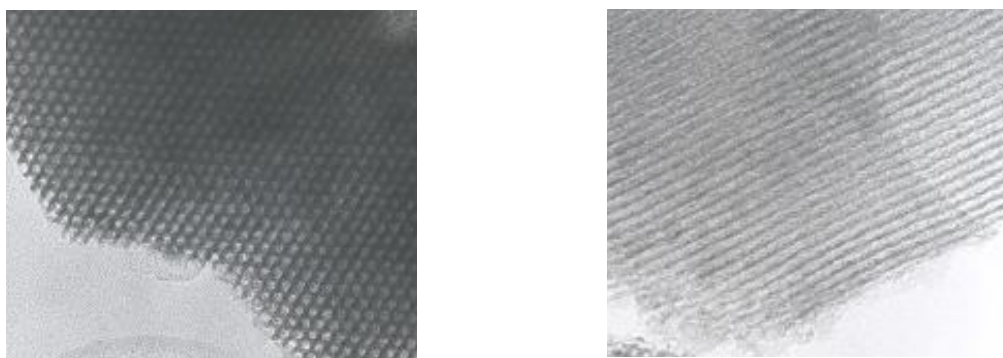


Figura 2.22. Microfotografías TEM de OMC + SBA-15.

2.6.2. Carbones mesoporosos desordenados (DMCs).

En el caso de emplear el mismo método que para OMCs (eliminación de la plantilla), pero con gel de sílice en lugar de SBA-15, se obtienen materiales carbonosos mesoporosos sin ordenación alguna en su estructura.

Estos materiales presentan la ventaja de que su coste es menor que en el caso de los OMCs, debido a que el gel de sílice es un material comercial de muy bajo coste, a diferencia de la SBA-15. Sus características texturales son similares a las de los OMCs, ya que presentan también una alta superficie específica y una distribución de tamaño de poros centrada en el intervalo de los mesoporosos. La principal diferencia es que al carecer de orden en su estructura dicha distribución será mucho más amplia, lo cual tiene consecuencias negativas para ciertas aplicaciones. Sin embargo, este hecho no tiene por qué resultar relevante en los procesos de adsorción, si se trata de eliminación de contaminantes y no de la purificación de un compuesto, siempre y cuando el tamaño de la mayor parte de poros permita la entrada de las moléculas de adsorbato.

Otra de sus ventajas, además del coste, es la versatilidad de la síntesis, de forma que es posible modificar las variables del proceso para obtener un material adsorbente más acorde a las necesidades de la aplicación deseada. Uno de los pasos del proceso que más afectan al material final obtenido es el llenado de los poros. En la figura 2.23 se puede observar el mecanismo de llenado de los poros en función de la cantidad de sacarosa añadida, observándose tres vías según si ésta es suficiente para llenar por completo los poros de la plantilla silíceica (vía 1) o no lo es (vías 2 y 3). En el caso de no serlo, es posible que los poros vacíos estén aislados (vía 2) o interconectados (vía 3). En función de cómo se produzca el llenado de los poros, así será el volumen total de poros del material carbonoso resultante y la distribución de tamaño de poros del mismo. En el caso de que la síntesis se desarrolle por la vía 1, se obtendrá una distribución unimodal, mientras que en el caso de que se desarrolle por la vía 2 o la vía 3, el material resultante presentará una distribución bimodal (figura 2.23) (Fuentes, 2003^a; Fuentes, 2003^b).

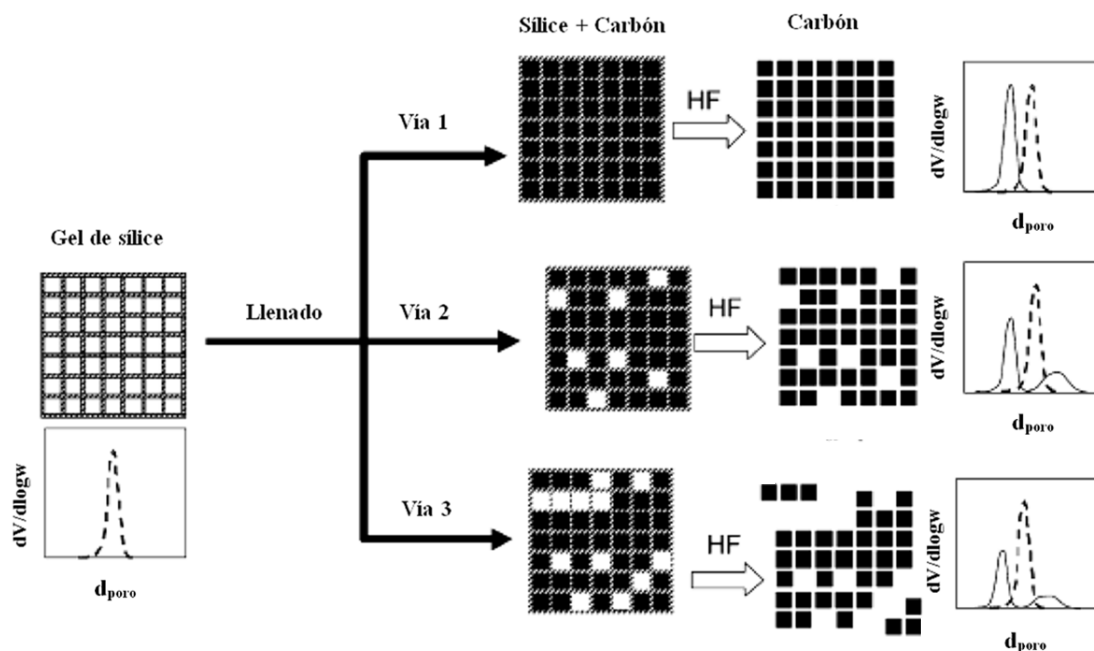


Figura 2.23. Mecanismo de llenado de poros en función de la cantidad de sacarosa.

La síntesis de materiales carbonosos con estructura mesoporosa no se inició hasta los años 1980s, cuando Knox y sus colaboradores realizaron la síntesis de carbones mesoporosos empleando esferas de solido – gel como plantilla (Knox, 1983). Posteriormente, durante los años 1990s, se desarrolló un interés creciente por estos materiales, especialmente por aquellos con una estructura ordenada (Beck, 1992; Zhao, 1998), destacando en este sentido la labor llevada a cabo por Ryoo y sus colaboradores (Ryoo, 1999). Sin embargo, en la actualidad están experimentando un rápido desarrollo los materiales carbonosos con estructura desordenada debido a su menor coste y gran flexibilidad. En este sentido se han empleado diferentes plantillas: cristales de sílice (Li, 2001), alúmina anódica (Kyotani, 1995), gel de sílice, alúmina-sílice (Lee, 2001) y alcóxidos inorgánicos (Kawashima, 2000).

2.6.3. Adsorción de colorantes sobre carbones mesoporosos.

Si bien la síntesis de materiales carbonosos con estructura mesoporosa se inició en los años 80s (Knox, 1983) y sufrió un gran desarrollo durante los años 90s (Beck, 1992; Zhao, 1998; Ryoo, 1999), apenas fueron utilizados para la adsorción de colorantes. En este sentido, los pocos estudios realizados en los años 90s en este ámbito se basan en la activación de materiales carbonosos microporosos para desarrollar su mesoporosidad y luego emplearlos en la eliminación de colorantes (Tamai, 1999). Desde entonces esta técnica ha sido empleada por numerosos autores para obtener carbones mesoporosos para la adsorción de colorantes, generalmente por activación del material de partida con una corriente de vapor de agua a alta temperatura (850 – 900 °C). Las materias primas empleadas fueron muy variadas: fibras de carbono (Tamai, 1999), neumáticos (Lin, 2002; Gupta, 2011), carbón activado (Lorenc, 2007; Altenor, 2009).

Por el contrario, el uso de materiales mesoporosos de carbón obtenidos a partir de un precursor orgánico y una plantilla inorgánica no fue apenas analizado hasta el último lustro. En este sentido, la mayor parte de estos estudios han sido realizados con materiales de estructura ordenada obtenidos empleando SBA-15 como plantilla y donde la fuente de carbono ha sido alcohol furfurílico o sacarosa (Yuan, 2007; Yan, 2009; Derylo, 2010; Tian, 2011; Dong, 2011), y algunos pocos con materiales ordenados donde el material empleado como plantilla fueron zeolitas (Yan, 2009).

En cualquier caso, los materiales mesoporosos de carbón han mostrado un gran potencial para la eliminación de colorantes, de forma que su capacidad de adsorción del colorante modelo escogido (azul de metileno) alcanza valores entre 200 mg/g y 400 mg/g (tabla 2.7).

Tabla 2.7. Resumen esquemático de los métodos de síntesis de carbones mesoporosos para adsorción de azul de metileno.

Fuente	Materia prima carbonosa	Plantilla inorgánica	Método de síntesis	S_{BET} (m^2/g)	$q_{\text{e,max MB}}$ (mg/g)
Lin, 2002	Neumáticos (desechos)	—	Activación con vapor de agua a 900°C	200–600	100–250
Yuan, 2007	Sacarosa	SBA – 15 (40°C)	Carbonización en Argón a 900°C	700 – 1000	220 – 280
Altenor, 2009	Carbón activado	—	Activación con vapor de agua a 800°C Activación con H_3PO_4 y pirolisis a 600°C	1000–1200	350–450
Yan, 2009	Furfúril alcohol	Zeolita X	Carbonización en N_2 a 800°C	700 – 1000	250 – 450
Lin, 2013	Cáscaras de arroz (desechos)	Esferas de SiO_2	Carbonización en N_2 a 600°C – 850°C	1000	400

2.7 OBJETO Y ALCANCE.

En los apartados anteriores ha quedado patente la gran importancia del tratamiento de aguas residuales, tanto desde un punto de vista medioambiental como económico. Por dicho motivo, en el grupo de investigación de Catálisis y Procesos de Separación del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, una de las principales vías de investigación versa sobre la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales mediante distintos tratamientos avanzados: oxidación húmeda (técnica destructiva) y adsorción (técnica no destructiva).

La financiación de dicha vía de investigación ha procedido de diversos proyectos de ámbito nacional y local, ya mencionados anteriormente, de entre los que cabe destacar el proyecto ADOX del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-02728), dentro del que se enmarca el presente trabajo de investigación, y que está enfocado al estudio de los procesos combinados de adsorción y oxidación húmeda para el tratamiento de aguas residuales de industrias de impresión y artes gráficas. El presente trabajo se centra en el estudio de los procesos de adsorción, mientras que otros miembros del grupo de investigación enfocaron su trabajo en la oxidación húmeda.

Este trabajo de investigación se ha visto precedido por el estudio de la adsorción de colorantes sobre una amplia variedad de materiales: carbón activado, nanofibras y nanotubos de carbono, quitosan, sepiolitas, arcillas laminares y xerogeles de carbono. Se concluyó que los materiales más atractivos eran los materiales carbonosos debido a su versatilidad y su alta capacidad de adsorción para distintos tipos de colorantes, especialmente el xerogel de carbono debido a que su mesoporosidad le proporciona una cinética de adsorción mucho más rápida que el carbón activado (Mestanza, 2012). Por este motivo, en el presente trabajo se puso especial énfasis en la síntesis de nuevos carbones mesoporosos para la adsorción de colorantes, empleando la técnica de moldeo con plantillas de naturaleza silícea.

El objetivo principal de este estudio es la síntesis y aplicación de los carbones mesoporosos obtenidos a partir de gel de sílice, por tratarse de un material de partida comercial y de bajo coste. Hay escasa bibliografía disponible sobre el uso de carbones mesoporosos como adsorbentes de colorantes y hasta ahora no se ha abordado la síntesis de carbones mesoporosos a partir de una plantilla de gel de sílice, lo que proporciona un interés especial a esta investigación.

Para dejar claro las ventajas de usar los carbones mesoporosos frente a sus materiales plantillas, se estudió también la adsorción de colorantes sobre estas. Es importante destacar que todos los estudios de adsorción de colorantes realizados han sido estudios completos y en profundidad, donde se han llevado a cabo experimentos en discontinuo para analizar la cinética del proceso, determinar la influencia del pH, de la temperatura y de la fuerza iónica, y modelar las isothermas de adsorción, y experimentos en continuo mediante un lecho fijo para evaluar la aplicabilidad del proceso de adsorción a escala industrial.

Puesto que el objetivo final del proyecto ADOX es llevar a cabo la combinación de tratamientos de adsorción y oxidación húmeda, la parte final de este trabajo se dedicó a la modificación y aplicación de los adsorbentes sintetizados en dicha combinación de tratamientos, mediante la impregnación de los carbones mesoporosos con metales (Hierro y Níquel) para potenciar su actividad catalítica. Este es un área de investigación en la que actualmente se está poniendo un fuerte empeño como demuestran numeras publicaciones recientes (Dong, 2012; Tian, 2012).

3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

MATERIALES Y MÉTODOS

ADSORCIÓN



Tiempo de
Contacto



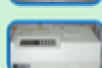
Toma de
muestras



Centrifugación

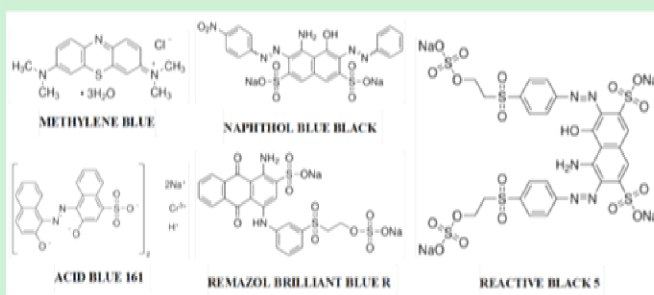


Dilución

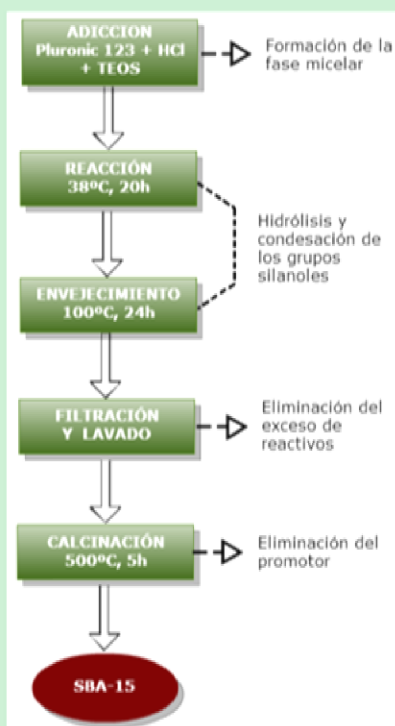


Medida
(Espectrofotómetro)

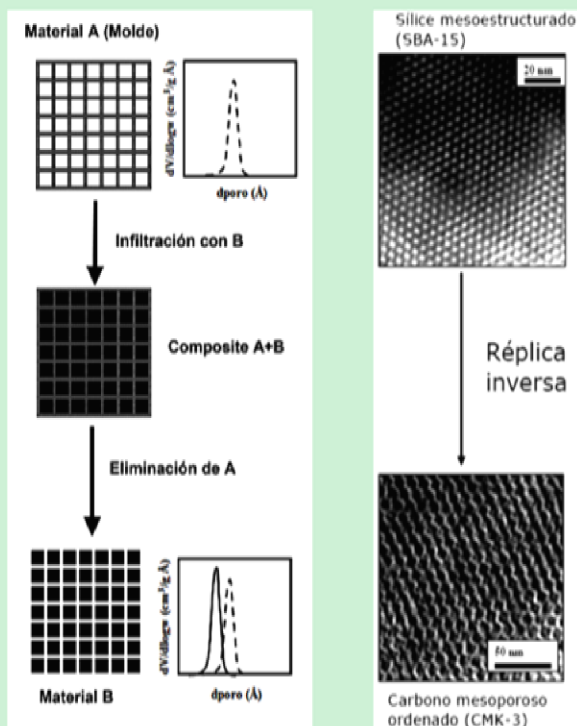
COLORANTES EMPLEADOS



SÍNTESIS SBA-15



SÍNTESIS CARBONES MESOPOROSOS



Este capítulo está dedicado a las técnicas, instalaciones y procedimientos empleados para el desarrollo del presente trabajo. Se describen las técnicas empleadas para la síntesis y la caracterización de los soportes empleados, así como la metodología para la obtención y el análisis de los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción de colorantes. Además, se detallan los materiales y los equipos que han sido necesarios para la realización de este trabajo.

3.1. MATERIALES.

3.1.1 Adsorbentes comerciales.

- Silica Gel 60 de Fluka en polvo.
- Silica Gel de alta pureza (Davisil Grade), de diferentes tamaños de poros (30Å, 40Å, 60Å, 100Å y 150Å) y tamaños de partícula (35-60 mesh, 60-100mesh, 100-200mesh, 200-425mesh).

3.1.2 Síntesis de SBA-15.

- Tetraetilortosilicato (TEOS): $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, de Sigma-Aldrich.
- Ácido clorhídrico 37%: HCl, de PANREAC.
- Tribloque de polietilenglicol-polipropilenglicol-polietilenglicol: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$, de Sigma-Aldrich.

3.1.3 Síntesis de carbones mesoporosos.

- Sacarosa: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ de Sigma-Aldrich.
- Ácido sulfúrico 96%: H_2SO_4 , de PANREAC .
- Ácido fluorhídrico 50%, HF, de PANREAC.
- Nitrógeno: N_2 envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,998 % (Praxair).

3.1.4 Modificación de los adsorbentes.

- Aire (1% H₂O + 21% O₂ + 78% N₂), envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,99 % (Praxair).
- Cloruro férrico: FeCl₂, de Sigma–Aldrich.
- Hipoclorito sódico: NaClO, de Sigma–Aldrich.
- Hidróxido sódico (pellets): NaOH, de PANREAC.
- Nitrato de níquel: Ni(NO₃)₂·6H₂O, de PANREAC.

3.1.5 Adsorción de colorantes.

- Azul de Metileno: C₁₆H₁₈N₃ClS · 3H₂O, de Sigma–Aldrich.
- Acid Blue 161: C₄₀H₂₂CrN₄O₁₀S₂HNa₂, de Sigma–Aldrich.
- Naphthol Blue Black: C₂₂H₁₄N₆Na₂O₉S₂, de Sigma – Aldich.
- Reactive Black 5: C₂₆H₂₁N₅Na₄O₁₉S₆, de Sigma – Aldrich.
- Remazol Brilliant Blue R: C₂₂H₁₆N₂Na₂O₁₁S₃, de Sigma – Aldrich.
- Fosfato disódico de hidrógeno dihidratado: Na₂HPO₄, de PANREAC.
- Fosfato monosódico de hidrógeno dihidratado: NaH₂PO₄, de PANREAC.
- Cloruro sódico: NaCl, de PANREAC.
- Ácido clorhídrico 37%: HCl, de PANREAC.
- Hidróxido sódico (pellets): NaOH, de PANREAC.

Todos los colorantes seleccionados cumplen con los requerimientos para ser empleados como adsorbatos: buena solubilidad en agua, estabilidad en medio acuoso a temperaturas moderadas y no excesiva toxicidad. Se ha verificado la estabilidad de las disoluciones acuosas de todos los colorantes dentro del intervalo de trabajo: valores de pH entre 1 y 12, concentraciones de colorante hasta 500mg/L, fuerza iónica hasta 120mM temperaturas entre 20°C y 65°C, tiempos de hasta 120h. Sus propiedades más importantes se muestran en la tabla 3.1. y sus estructuras moleculares en la figura 3.1. Los colorantes serán nombrados, a excepción del azul de metileno, con la denominación anglosajona suministrada por la casa comercial, por ser muy poco empleada su denominación en castellano.

Tabla 3.1. Propiedades de los colorantes empleados.

Colorante	Carácter Iónico	Masa Molecular (g/mol)	Formula Molecular	Pureza (%)	$\lambda_{\text{máxima}}$ (nm)
Azul de metileno Methylene Blue (MB)	Catiónico	374	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	82	663
Azul ácido 161 Acid Blue 161 (AB161)	Aniónico	394	$\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{CrN}_4\text{O}_{10}\text{S}_2\text{HNa}_2$	45	609
Azul Naftol Negro Naphthol Blue Black (NBB)	Aniónico	617	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_2$	80	618
Negro Reactivo 5 Reactive Black 5 (RB5)	Aniónico	992	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$	55	597
Azul Reactivo de Remazol Brillante Remazol Brilliant Blue R (RBBR)	Aniónico	627	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$	50	592

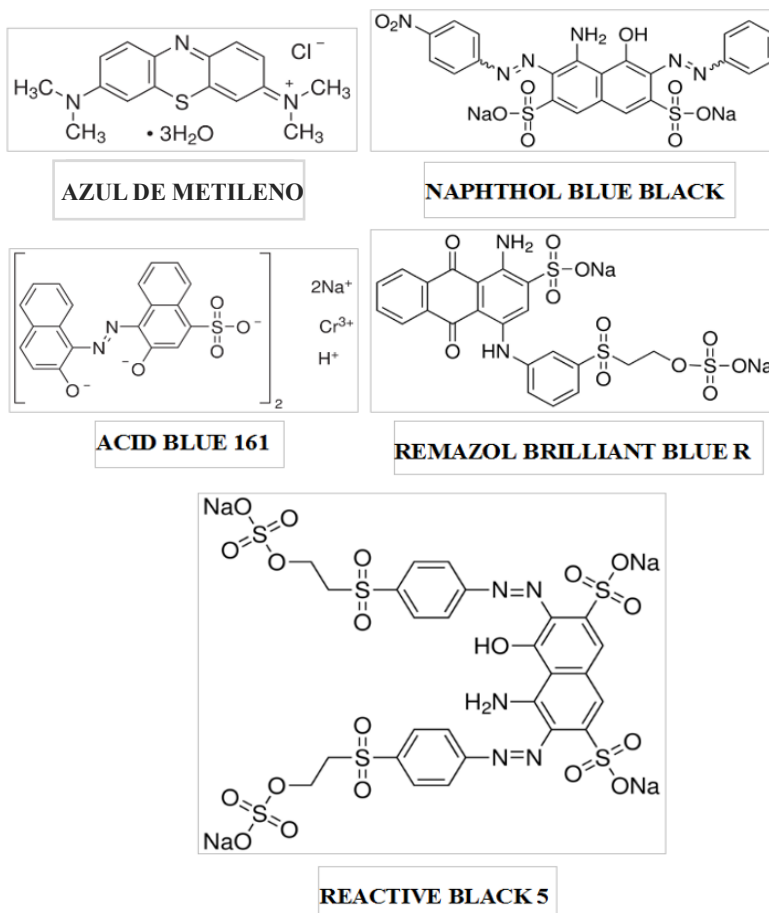


Figura 3.1. Estructuras moleculares de los colorantes empleados.

3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.2.1. Síntesis de SBA – 15.

La síntesis de SBA-15 se llevó a cabo según el procedimiento descrito por Zhao (Zhao et al., 1998). Los agentes directores de la estructura (promotores) son copolímeros tribloque de polioxialquileo de elevado peso molecular y de carácter anfifílico. Además, son especialmente adecuados para la síntesis debido a su capacidad de ordenamiento mesoestructurado, su disponibilidad comercial y su comportamiento biodegradable. En un principio estos promotores son neutros, pero durante la síntesis se cargan positivamente siempre que se trabaje a un pH suficientemente ácido.

El copolímero empleado en la síntesis ha sido Pluronic 123, o lo que es lo mismo poli(etilenglicol)₂₀-block-poli(propilenglicol)₇₀-block-poli(etilenglicol)₂₀ (EO₂₀PO₇₀EO₂₀). Mientras que la fuente de silicio empleada fue tetraetilortosilicato (TEOS).

La síntesis debe llevarse a cabo en condiciones fuertemente ácidas (pH \approx 1) para que se forme la estructura deseada, ya que a valores de pH comprendidos entre 2 y 6 no es posible obtener sílice de estructura ordenada. Esto es debido a que se requiere que los silicatos se encuentren protonados y puedan interaccionar con los bloques hidrófilos del Pluronic 123 para formar una estructura que, una vez eliminado el tensoactivo, será hexagonal. Para valores de pH próximos al punto isoeléctrico de la sílice (pH \approx 2–3) no se produce la precipitación ni la formación del gel de sílice, y a pH más próximos a la neutralidad sólo se obtiene sílice amorfa.

Tanto el tamaño de poro como el espesor de las paredes del material sintetizado, dependen de la temperatura y del tiempo de reacción. Se han llevado a cabo experimentos de síntesis a distintas temperaturas, pero la muestra estándar seleccionada para este trabajo se obtiene empleando una temperatura de 40°C y un tiempo de reacción de 20 horas. De este modo, el procedimiento estándar de síntesis empleado consiste en seguir los siguientes pasos (figura 3.2):

- 1) Adición: disolver el promotor (Pluronic P-123) en una disolución acuosa de HCl 2M (pH \approx 1), atemperar la mezcla resultante a 40°C y añadir la fuente de silíceo (TEOS). La relación másica de reactivos empleada es:
1 (Pluronic) : 2,125 (HCl) : 27,88 (H₂O) : 2,125 (TEOS)

- 2) Reacción: mantener la mezcla de reacción a presión atmosférica y temperatura constante de 40°C durante 20 horas, para que se produzcan las reacciones de hidrólisis y condensación (figura 3.3).
- 3) Envejecimiento: introducir la suspensión en un recipiente autoclavable (presión autógena) y mantenerla a 100°C durante 24 horas.
- 4) Filtración y lavado: filtrar a vacío la mezcla de reacción y lavarla con agua destilada repetidas veces para eliminar los restos de surfactante y otros reactivos no reaccionados.
- 5) Eliminación del promotor: someter al material a calcinación con un incremento de temperatura de 1,6 °C/min hasta alcanzar los 500°C y manteniéndolo después durante 5 horas a esta temperatura.

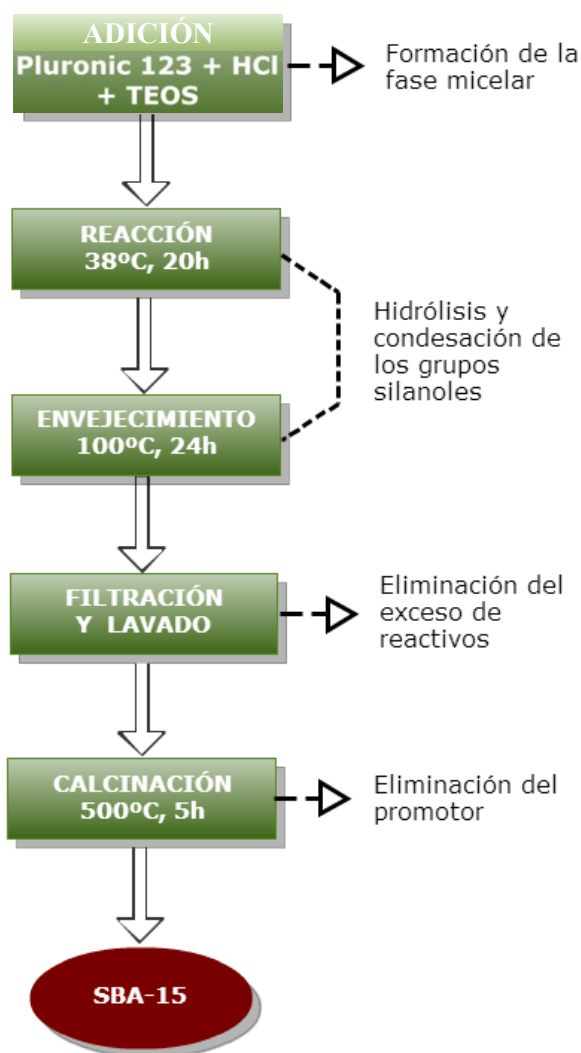


Figura 3.2. Esquema del procedimiento de síntesis de SBA-15.

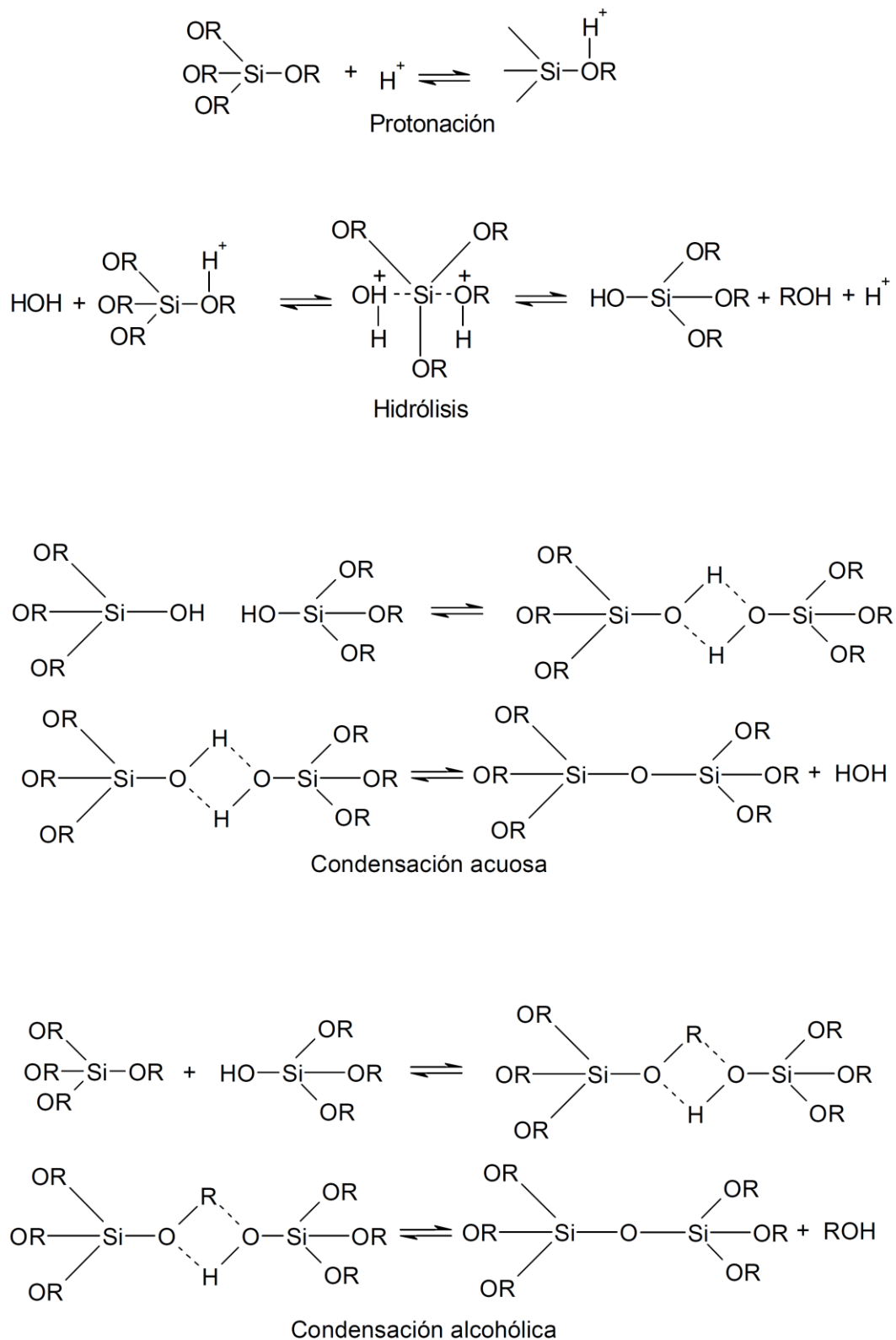


Figura 3.3. Reacciones que se producen durante la síntesis de SBA-15.

3.2.2. Síntesis de carbones mesoporosos.

3.2.2.1. Síntesis del carbón mesoporoso de referencia.

Para la síntesis del carbón mesoporoso de referencia se siguió el procedimiento descrito por Ryoo (Ryoo et al., 2001) con ciertas modificaciones (figura 3.4). De este modo, el material se obtuvo mediante la infiltración sacarosa (precursor de carbón) en el interior de los poros del gel de sílice y posterior eliminación de la plantilla silícea. Sin embargo, se ha llevado a cabo la síntesis con una plantilla de gel sílice en lugar de SBA-15, debido a que conlleva un importe ahorro en el coste del proceso de síntesis. En concreto la plantilla empleada fue gel de sílice de un diámetro de poro de 60Å de Fluka (silica gel 60). De ahí que el acrónimo empleado para denominar a este carbón haya sido MCSG60 (*Mesoporous Carbon from Silica Gel 60*). La elección de sacarosa como precursor de carbono frente a otros posibles como el alcohol furfurílico fue debida a motivos ambientales y de reducción de costes.

- 1) 1ª Infiltración: añadir en un vaso de precipitados la plantilla, el precursor de carbono, el disolvente y el catalizador, y mezclarlos con agitación magnética hasta garantizar la homogeneidad de la suspensión. La relación másica empleada de estos reactivos fue:

1 (gel de sílice) : 1,25 (sacarosa) : 10 (H₂O): 0,3 (H₂SO₄)

- 2) 1ª Precarbonización: introducir la mezcla en recipientes autoclavables y calentarla a 100°C y mantener la temperatura durante 6 horas. A continuación, calentarla a 150°C y mantener la temperatura durante otras 6 horas.

- 3) 2ª Infiltración: añadir en el recipiente autoclavable más cantidad de precursor de carbono, disolvente y catalizador, para poder llevar a cabo una segunda etapa de infiltración sobre la plantilla. La relación másica empleada fue:

1 (gel de sílice) : 0,75 (sacarosa) : 10 (H₂O): 0,3 (H₂SO₄)

- 4) 2ª Precarbonización: introducir el recipiente autoclavable en la estufa para someterlo al mismo programa de temperatura que la 1ª precarbonización.

- 5) Carbonización: acondicionar el tamaño de partícula ($< 500\mu\text{m}$), depositarla en cápsulas de porcelana e introducirla en el reactor para someterla a carbonización con un incremento de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 900°C y mantenerla durante 2 horas a esta temperatura.
- 6) Eliminación de la plantilla: sumergir el material carbonizado en una disolución acuosa de ácido fluorhídrico al 25% en peso durante 24 horas.
- 7) Filtración, lavado y secado: filtrar al vacío y lavar con agua la muestra sucesivas veces hasta alcanzar un pH próximo a la neutralidad. El carbón resultante se lava primero con etanol para eliminar la acidez residual del tratamiento con ácido fluorhídrico. Finalmente, secar durante 24 horas a 60°C .

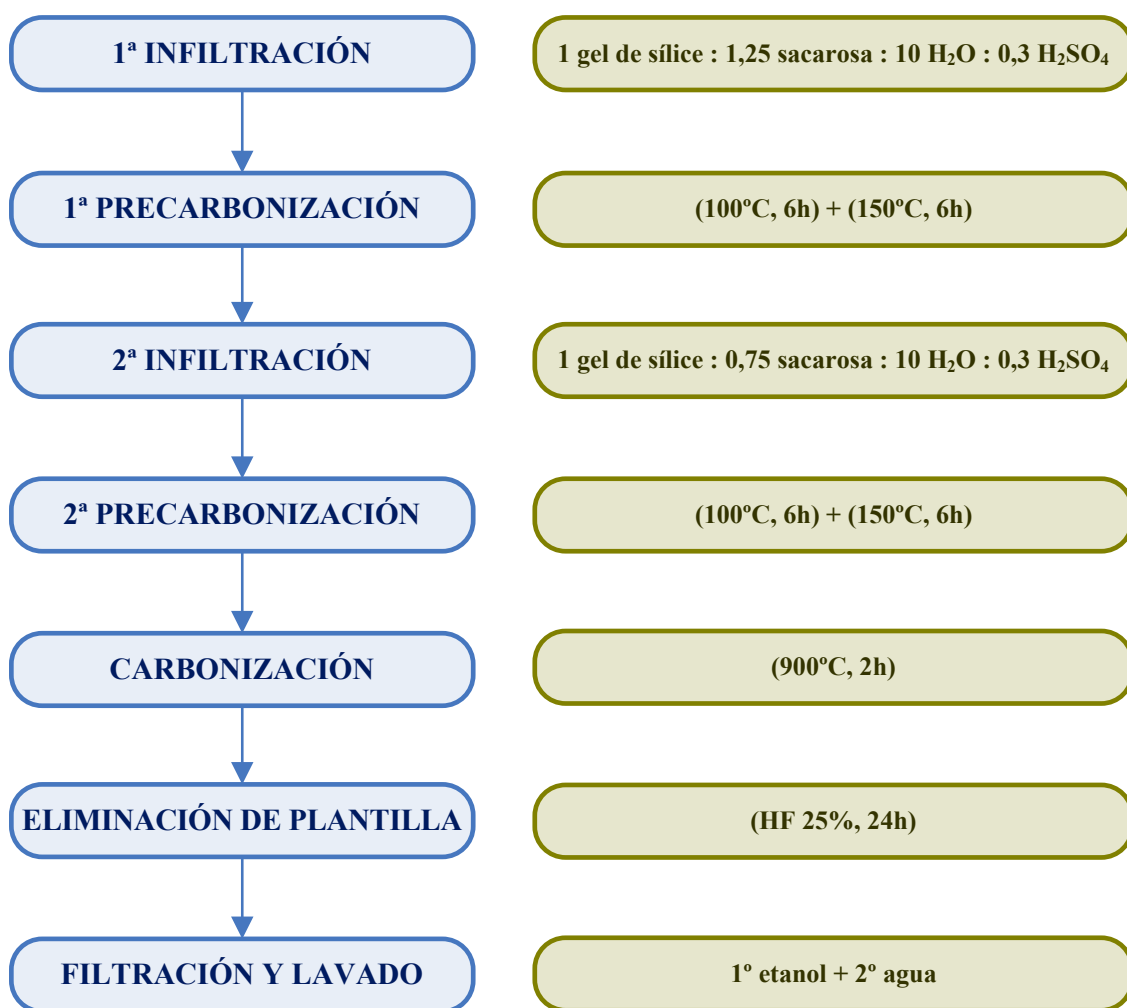
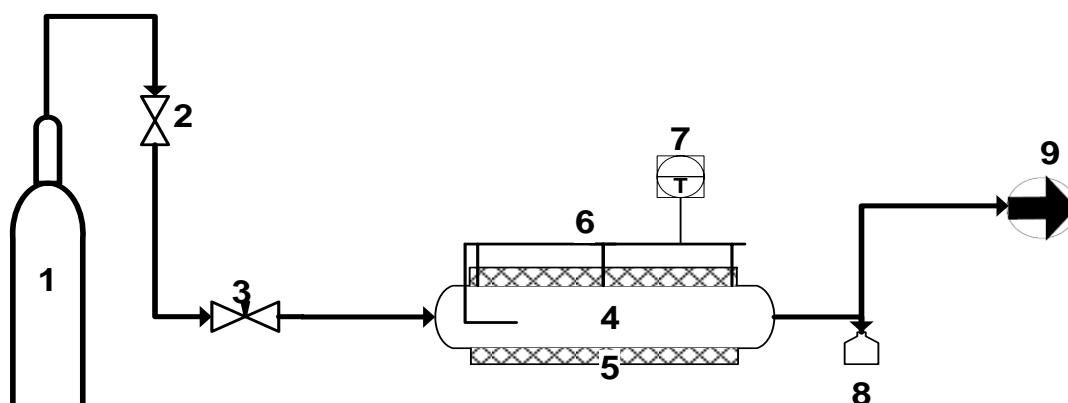


Figura 3.4. Esquema del procedimiento de síntesis del carbón mesoporoso de referencia.

Para llevar a cabo la carbonización del material, se utilizó un reactor de cuarzo de 8 cm de diámetro, 0,25 cm de espesor y 1,2 m de longitud cerrado herméticamente por medio de unos cabezales de acero. Una botella de nitrógeno a alta presión estaba conectada a la boca de entrada para trabajar en atmósfera inerte. El reactor estaba dispuesto de forma que la síntesis se llevara a cabo bajo un régimen de flujo horizontal. El control de la alimentación de nitrógeno se realizó mediante una válvula de aguja y la medida del mismo mediante un caudalímetro. Para la calefacción del reactor se dispuso de un horno de 2000 W, cuya temperatura máxima de operación es 1200°C, fabricado por J.H. Hornos y dotado de un controlador de temperatura. El esquema de la instalación experimental empleada se muestra en la figura 3.5.



<i>Lista de Equipos</i>	
<i>Etiqueta</i>	<i>Descripción</i>
1	Botella de acero con N ₂ comprimido (pureza 99,998%).
2	Válvula de apertura y cierre (todo o nada).
3	Válvula de regulación (aguja).
4	Reactor de cuarzo (flujo horizontal).
5	Horno de calefacción (2000W).
6	Sondas de temperatura (termopares).
7	Indicador y controlador de temperatura.
8	Burbujeador (indicador de caudal).
9	Extracción de gases (tiro forzado).

Figura 3.5. Instalación experimental empleada en la carbonización.

3.2.2.2. Optimización de la síntesis de carbones mesoporosos.

Existen numerosas técnicas para la preparación de carbones mesoporosos, pero este trabajo se ha centrado en explorar una de ellas en particular: el método descrito en el apartado anterior basado en la infiltración de un precursor de carbón dentro de una plantilla inorgánica. Este método ha sido utilizado por distintos autores para sintetizar carbones mesoporosos empleado diferentes plantillas, pero aún es necesario explorar en mayor profundidad el proceso y optimizar las condiciones de síntesis de estos materiales. Para ello fueron empleadas distintas muestras de gel de sílice como plantilla y diferentes condiciones de síntesis, seleccionándose las condiciones óptimas de operación.

Los distintos carbones sintetizados fueron nombrados en función de la plantilla de gel sílice y las condiciones de síntesis empleadas en su producción, tal y como se especificó en el apartado de materiales y métodos correspondiente (apartado 3.8.2). De esta forma, su nombre empieza por dos letras correspondientes al tipo de material: “MC” (*mesoporous carbon*), y termina con una letra que identifica el parámetro analizado: “p” para el tamaño de poro, “P” para el tamaño de partícula, “S” para la relación másica sacarosa/sílice, “T” para la temperatura de carbonización y “t” para el tiempo de carbonización. Entre dichas letras hay un número que indica el valor concreto del parámetro analizado para cada muestra. En el caso de las plantilla se estableció la nomenclatura de forma análoga pero en este caso las dos primeras letras son SG (*silica gel*). Como excepción la muestra obtenida bajo las condiciones óptimas de síntesis fue denominada con el acrónimo “MCopt”. En la tabla 3.2 se muestran los distintos acrónimos empleados y que a material corresponde cada uno de ellos.

Para evaluar como adsorbente los diferentes carbones sintetizados se ha empleado la adsorción en discontinuo de azul de metileno y se han caracterizado sus propiedades texturales mediante isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno.

Tabla 3.2. Carbones mesoporosos sintetizados: condiciones de operación y materiales de plantilla empleados en la síntesis.

Muestra	T _{carb} (°C)	Sac/SG	t _{carb} (h)	N _{impreg}	D _{part} (μm)	SG	Fuente SG	d _{poro,SG} (Å)	D _{part,SG} (μm)
MCSG60	800	1,25	2	2	< 500	SG60F	Fluka	60	130–250
MCPB1	1000	1	1	3	250–500	SG60F	Fluka	60	130–250
MCPB2	1000	2	1	1	800–1200	SG60F	Fluka	60	130–250
MCPB3	1000	2	2	1	250–500	SG60F	Fluka	60	130–250
MCPB4	800	2	2	3	250–500	SG60F	Fluka	60	130–250
MCPB5	1000	1	2	3	800–1200	SG60F	Fluka	60	130–250
MCPB6	800	2	1	3	800–1200	SG60F	Fluka	60	130–250
MCPB7	800	1	2	1	800–1200	SG60F	Fluka	60	130–250
MCPB8	800	1	1	1	250–500	SG60F	Fluka	60	130–250
MC1S	800	1	2	1	< 500	SG60F	Fluka	60	130–250
MC2S	800	1	2	1	< 500	SG60F	Fluka	60	130–250
MC3S	800	1	2	1	< 500	SG60F	Fluka	60	130–250
MC4S	800	1	2	1	< 500	SG60F	Fluka	60	130–250
MC5S	800	1	2	1	< 500	SG60F	Fluka	60	130–250
MC6S	800	1	2	1	< 500	SG60F	Fluka	60	130–250
MC500T	500	1	2	1	< 500	SG60F	Fluka	60	130–250
MC600T	600	1	2	1	< 500	SG60F	Fluka	60	130–250
MC700T	700	1	2	1	< 500	SG60F	Fluka	60	130–250
MC60t	800	1	1	1	< 500	SG60F	Fluka	60	130–250
MC30t	800	1	0,5	1	< 500	SG60F	Fluka	60	130–250
MC15t	800	1	0,25	1	< 500	SG60F	Fluka	60	130–250
MCOpt	600	1	0,25	1	800–1200	SG60F	Fluka	60	130–250
MC30p	800	2	2	2	< 500	SG30p	Sigma	30	130–250
MC40p	800	2	2	2	< 500	SG40p	Sigma	40	130–250
MC60p	800	2	2	2	< 500	SG60p	Sigma	60	130–250
MC100p	800	2	2	2	< 500	SG100p	Sigma	100	130–250
MC150p	800	2	2	2	< 500	SG150p	Sigma	150	130–250
MC95P	800	2	2	2	< 500	SG95P	Sigma	60	60–130
MC190P	800	2	2	2	< 500	SG190P	Sigma	60	130–250
MC335P	800	2	2	2	< 500	SG335P	Sigma	60	250–420
MC575P	800	2	2	2	< 500	SG575P	Sigma	60	420–730
MCOpt	600	1	0,25	1	800–1200	SG150pP	Sigma	150	420–730

Muestra = acrónimo del carbón mesoporoso sintetizado. T_{carb} = Temperatura de carbonización.
 T_{carb} = tiempo de carbonización. N_{impreg} = número de etapas de impregnación.
 D_{part} = diámetro de las partículas introducidas al reactor. SG = nombre de la plantilla de gel de sílice empleada.
 d_{poro,SG} = diámetro de poro del gel de sílice empleado. D_{part,SG} = diámetro de poro del gel de sílice empleado.
 Sac/SG = Relación másica de sacarosa respecto a gel de sílice.

3.2.3. Modificación de los adsorbentes.

Para aumentar la superficie específica de los materiales carbonosos y su capacidad de adsorción, se sometió a carbones mesoporosos a un proceso de activación en fase gas, calentando el material hasta 450°C en presencia de O₂ (5%). De este modo, se provoca un aumento de la porosidad del material y se favorece la formación de grupos oxigenados en la superficie del material, y especialmente de grupos carbonilos (enlace C=O). No fue posible trabajar a mayores temperaturas o concentraciones de O₂, porque se induce a la combustión del material.

Para llevar a cabo la modificación en fase gas de los carbones mesoporosos, se ha empleado una instalación similar a la de carbonización: un reactor de cuarzo de 7cm de diámetro y 1m de longitud. Sin embargo, en este caso se ha trabajado con flujo vertical y al reactor se introducen dos gases (Aire y N₂) regulando su caudal mediante controladores másicos. El esquema de la instalación empleada se muestra en la figura 3.6.

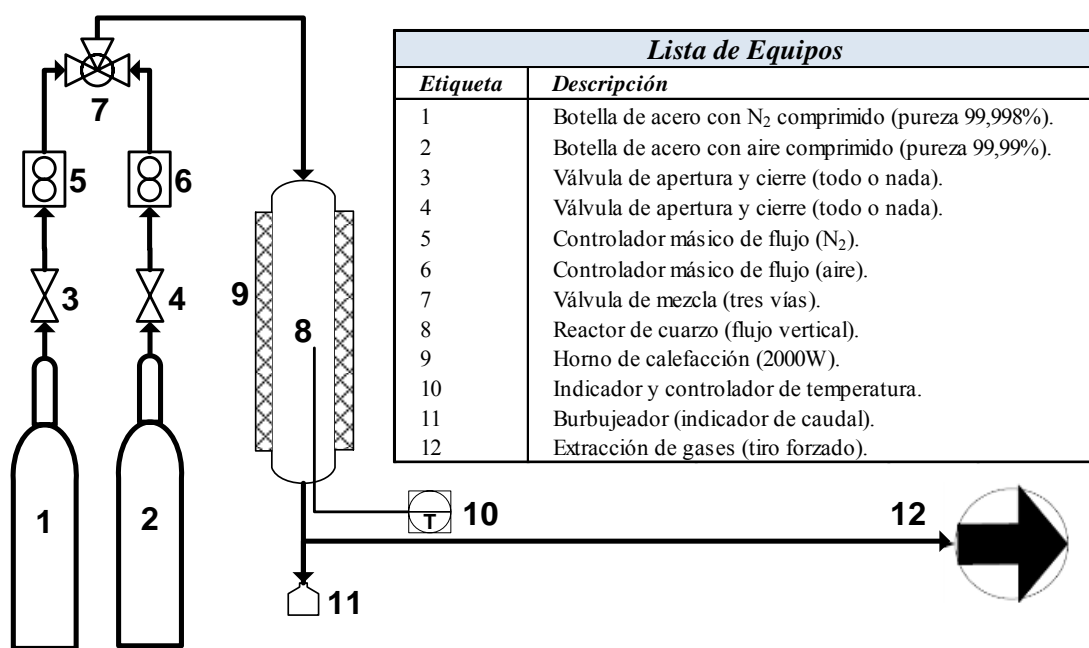


Figura 3.6. Instalación experimental empleada para la activación en fase gas.

3.2.4. Caracterización de materiales.

3.2.4.1. Isotermas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77K.

Esta técnica se basa en los fenómenos de adsorción y desorción de nitrógeno gas a 77K en la interfase con el material sólido. Se aplica cuando el sólido presenta microporos (<2nm) y mesoporos (2-50nm), ya que cuando las muestras son de naturaleza macroporosa (>50nm), es mucho más adecuada la porosimetría de mercurio. Esta técnica está basada en la obtención de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno por medio de variaciones en la presión relativa del gas (p/p_0) a una temperatura constante de 77K que garantiza el estado líquido del nitrógeno. Las isotermas de adsorción de nitrógeno se realizaron en un equipo MICROMERITICS ASAP–2020.

A partir del ajuste de los datos de la isoterma de adsorción a diferentes modelos es posible estimar las propiedades texturales del sólido, como la superficie específica, la distribución de tamaño de poro, el volumen de poros, la superficie de microporos, etc.

Para determinar la superficie específica se ha empleado el método BET (Brunauer–Emmet–Teller), que asume que la adsorción del nitrógeno en fase líquida se produce en forma de monocapa. De este modo, el método se basa en el cálculo del número de moléculas de nitrógeno necesarias para cubrir la superficie del sólido con una única capa.

La ecuación BET se suele aplicar en su forma lineal, siendo ésta la ecuación 3.1, donde n_a es la cantidad de moléculas adsorbidas a la presión relativa p/p_0 , n_m^a es la cantidad capacidad de la monocapa (cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie del sólido con una capa) y C es una constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida. Para determinar la superficie específica del material se emplea la ecuación 3.2, donde $A_S (BET)$ es el área superficial del adsorbente y N_A es el número de Avogadro. Para ello es necesario conocer el área que ocupa el adsorbato al adsorberse (a_m), que en el caso del nitrógeno a 77K es $0,162 \text{ nm}^2$.

$$\frac{p}{n^a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C - 1)}{n_m^a C} \cdot \frac{p}{p^0} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$A_S(BET) = n_m^a \cdot N_A \cdot a_m \quad \text{Ecuación 3.2}$$

La ecuación de BET permite ajustar con precisión los datos de adsorción en los mesoporos, pues el fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión. Sin embargo, en el caso de los microporos el ajuste no es tan preciso debido a que se producen fenómenos de condensación capilar. Por ello, la ecuación se aplica en un intervalo de presiones relativas desde 0,05 hasta 0,35, zona en la que la isoterma de adsorción es lineal. De todos modos, este intervalo varía en función de la porosidad del material que se analice.

Existen numerosos métodos para llevar a cabo aproximaciones en la caracterización de la estructura porosa de los materiales mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. En el caso de los materiales mesoporosos, resulta especialmente adecuado el método desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda (BJH), que ha sido hasta ahora uno de los más utilizados y permite obtener una buena estimación de la distribución de tamaño de poros y del tamaño de poro medio. Sin embargo, este método subestima en uno o más nanómetros la distribución de tamaño de poro para materiales con poros menores de 10 nm debido a que la ecuación de Kelvin, en la que se basa el modelo, no tiene en cuenta las interacciones adsorbente-adsorbato. No obstante, existen correcciones a este método, como la corrección propuesta por Kruk, Jaroniec y Sayari (K.J.S.), que permiten obtener una mejor aproximación a la distribución de tamaño de poro. Esta corrección está basada en la relación entre el tamaño de poro y la presión de condensación capilar para poros cilíndricos, como son los del SBA-15 (Melero, 2007). Por ello, la distribución de tamaño de poro en la zona de los mesoporosos se determina mediante el modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda), con la corrección de KJS. Para el estudio de los microporos se recurre al método “*t* – Plot”, que permite caracterizar con precisión el volumen de microporos, aunque no así la distribución de tamaño de poro en ellos, porque en los microporos el proceso de llenado se produce por el adsorbato como líquido, debido al alto potencial de adsorción derivado de la proximidad de las paredes que se produce a presiones relativas bajas. Para analizar la distribución de tamaño de poro en los microporos es más conveniente emplear el modelo de la teoría de la densidad funcional (DFT), que permite ampliar el estudio a poros de menor tamaño. Sin embargo, en este trabajo dicho método no fue empleado porque la contribución de los microporos en la eliminación de los colorantes seleccionados bajo las condiciones experimentales empleadas puede considerarse despreciable.

3.2.4.2. Fluorescencia de rayos X (FRX).

La fluorescencia de rayos X permite conocer la composición química del material, por medio de la radiación X fluorescente que se genera al excitar una muestra con rayos X (emisión secundaria). Al incidir sobre el material los rayos X emiten electrones de las capas interiores del átomo, ocupando los electrones más externos los huecos vacantes. Esto genera un exceso energético que es disipado en forma de fotones (radiación fluorescente), con una longitud de onda característica del salto energético entre los orbitales implicados y una intensidad que viene dada por la concentración del elemento en la mezcla. De este modo, es posible conocer el análisis químico elemental para todos los elementos comprendidos entre el flúor y el uranio.

Las medidas se realizaron en un equipo Bruker S4 Explorer con un tubo de rayos X de rodio, en el Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de difracción de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.

3.2.4.3. Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X permite estudiar la estructura molecular de la materia mediante experimentos de difracción. Este método se utiliza, principalmente, para la identificación de las fases cristalinas que están presentes en el material y para determinar la pureza y el grado de cristalinidad del mismo.

La técnica de difracción de rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los rayos X tienen longitudes de onda comprendidas entre 0,001 y 100 Å, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas.

Los rayos X al ser irradiados sobre la muestra a analizar, son dispersados por los átomos del sólido, originando una radiación en todas direcciones, debido a los desfases inducidos por los vectores interatómicos que fijan la posición relativa de los átomos. El aparato mide la intensidad relativa de estas radiaciones, de forma que en un cristal, donde las relaciones de fase son fijas y repetitivas, el perfil de difracción son picos definidos, mientras que un sólido sin ordenación aparecen picos anchos y continuos. Por tanto, el fenómeno de dispersión refleja el orden interno de la muestra, es decir, las correlaciones de posición entre los átomos.

Para observar la difracción, es necesario que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera regular formando planos con orientaciones específicas. Además, la distancia entre los planos responsables de la difracción que constituyen una familia de planos debe ser similar. De este modo, cada familia de planos con la misma orientación espacial da lugar a una señal de difracción diferente, lo que permite la identificación de las fases cristalinas por comparación con el difractograma característico del sólido. El fenómeno de difracción se rige por la Ley de Bragg (ecuación 3.3), donde d_{hkl} es la distancia entre los planos correspondientes a los índices de Miller (h, k, l), n es el orden de refracción, λ es la longitud de onda de la radiación incidente y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad \text{Ecuación 3.3}$$

En los casos de simetría hexagonal con estructura plana, como en la SBA-15, para determinar la distancia interplanar basta con observar la primera reflexión que corresponde a la familia de planos (1 0 0), puesto que sólo se observan reflexiones de planos con $l = 0$. A partir de la distancia interplanar es posible determinar el parámetro de red a_0 mediante la ecuación 3.4, por tratarse de un material de simetría hexagonal. La diferencia entre este parámetro de red, a_0 , y el diámetro de poro medio del material, se corresponde con el espesor de pared e (figura 3.7), que está íntimamente relacionado con la estabilidad térmica y la resistencia mecánica del material.

$$a_0 = 2 \cdot d_{100} / \sqrt{3} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

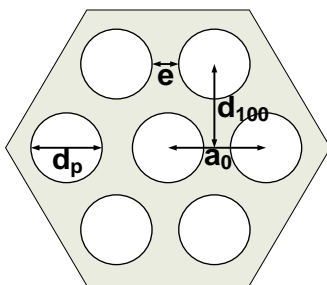


Figura 3.7. Esquema de los poros con ordenamiento hexagonal de la SBA-15.

El equipo empleado fue un difractómetro de polvo Phillips X'PERT MPD del CAI de difracción de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid, con lámpara de radiación de CuK_{α} provisto de un contador de centello y un cristal analizador de NaF. Los análisis para las muestras de SBA-15 sintetizadas se realizaron en un intervalo de $2\theta = 0,5 - 5$, con un paso de $0,02^\circ$ y una velocidad de 250 segundos por paso.

3.2.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Esta técnica de caracterización se basa en el uso de electrones, en lugar de luz, para formar una imagen, lo que permite alcanzar una gran profundidad de campo y una alta resolución. Las muestras se preparan dispersando una pequeña porción del sólido en acetona y depositando un par de gotas en un portamuestras de latón. Para poder someter la muestra a SEM es necesario que sea conductora. Puesto que las muestras analizadas no lo eran de por sí, fue necesario someterlas a un proceso de metalización con baño de oro, logrando una conductividad suficiente para obtener una buena resolución. La metalización se llevó a cabo en una metalizadora Blazars SCD004 durante 4min bajo una corriente de 25mA, produciendo una capa de oro de 7–8nm de espesor.

En el microscopio electrónico la muestra es barrida con electrones enviados desde un cañón, y de la interacción de estos con los átomos de la muestra surgen señales que son captadas por un detector. Estas señales al ser tratadas permiten obtener figuras en tres dimensiones, que son proyectados en el monitor. Los electrones secundarios son los responsable de esta imagen tridimensional, mientras que los retrodispersados revelan las diferencias en la composición química. El haz se desliza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y, lo que permite obtener información acerca de la morfología de la superficie en distintas zonas de muestra, e incluso es posible determinar parámetros como el diámetro medio de partícula.

Los análisis de microscopía de barrido fueron llevados a cabo en un microscopio JEOL modelo JSM–6400 del Centro Nacional de Microscopía Electrónica ICTS. Este equipo está dotado de un cátodo termoiónico con un filamento de tungsteno y trabaja con una tensión de aceleración de 25kV.

3.2.4.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Esta técnica de caracterización es similar a la anteriormente mencionada de microscopía de barrido (SEM), pero en este caso se emplea para visualizar la estructura porosa del material. Gracias a ella se obtiene información del material a escalas nanométricas y se puede observar el orden estructural que tienen los poros, así como la disposición longitudinal y transversal de los canales porosos.

La técnica se basa en que los electrones al ser transmitidos a través de una capa ultrafina de la muestra e interaccionar con ella, dan lugar a una imagen en tres dimensiones. Esto es posible gracias a una lente especial que recoge los haces dispersados y forma una imagen que se proyecta a una pantalla de fluorescencia. Mediante la microscopía electrónica de transmisión es posible alcanzar mayor profundidad de campo y mayor resolución que en el caso de la microscopía de barrido, gracias a que al haz de electrones que incide sobre la muestra es de mayor intensidad. Estos electrones son emitidos por un filamento, generalmente de wolframio, mediante una descarga y adquieren energía cinética suficiente para atravesar un campo eléctrico.

Los análisis de microscopía de transmisión fueron llevados a cabo en un microscopio JEOL de modelo JEM-2000FX del Centro Nacional de Microscopía Electrónica ICTS. Este equipo está dotado de un filamento de wolframio con una intensidad de 100 μA y una tensión aceleradora de 200 kV, lo que le permite trabajar con hasta 800000 aumentos y alcanzar una resolución de 1,4 a 3,1 Å. Para analizar las muestras, una vez dispersadas en acetona en un baño de ultrasonidos, se depositan en una rejilla de cobre de 0,2 cm de diámetro recubierto en una capa de celulosa.

3.2.4.6. Potencial zeta y punto isoelectrico.

La medida del potencial zeta de los adsorbentes se basa en la tecnología de la electroforesis y el efecto Doppler. Esta técnica mide el movimiento de una partícula cargada, en relación con un líquido al que se le aplica un campo eléctrico, por medio del efecto Doppler, ya que la luz difractada por una partícula en movimiento experimenta un cambio de frecuencia. Un haz debe pasar a través de una partícula en dispersión (haz difractado, f_2) y otro debe ser conducido alrededor de la célula (haz de referencia, f_1). Al comparar los dos haces, después de que el haz difractado haya pasado por la muestra, se puede determinar la movilidad de las partículas gracias a la influencia del campo eléctrico que se aplica.

Se puede llevar a cabo la medida del potencial para cualquier material, pero es importante hacerlo en el intervalo de concentración que a cada uno le corresponda. Si la muestra es demasiado concentrada puede aparecer la difusión múltiple, y si es demasiado diluida, puede que no haya suficiente luz difundida para hacer la medida. Cuando se trabaja dentro de este intervalo el potencial zeta es independiente de la concentración.

Sin embargo, lo más importante es trabajar siempre con un tamaño de partícula lo suficientemente pequeño para transportar el material por las conducciones y que las partículas se muevan sin impedimentos estéricos en la celda de medida. Para ello, es necesario primero acondicionar la muestra moliéndola en un mortero y después se prepara una dispersión del material empleando un baño de ultrasonidos (30 minutos). A continuación, se filtra en húmedo para recoger sólo aquel sólido con tamaño de partícula entre 10 y 15 μm , y se seca la muestra (100°C, 24h). Con este material ya es posible preparar una suspensión en agua y medir el potencial zeta a distintos valores de pH (desde 1,5 hasta 10,5). Para la correcta variación de pH del medio el equipo incorpora el accesorio MP2-Autotitrator, que permite automatizar la regulación del pH, empleando disoluciones 1M de HCl y NaOH.

El potencial zeta es una medida del potencial eléctrico a una determinada distancia de la superficie del soporte, donde se sitúa la llamada capa de Stern, que es una región de la doble capa que rodea a las partículas del material. Por tanto, esta medida difiere de la carga superficial del soporte, aunque se encuentra íntimamente relacionada con ella.

Un valor de especial interés es el pH para el cuál se verifica que el potencial zeta de un material se hace nulo, denominado punto isoeléctrico. Este parámetro electroquímico ofrece información sobre la naturaleza ácido o básica del material y suele ser similar al punto de carga superficial neta nula (o punto de carga cero), que es el pH del medio al que se anulan entre sí las cargas positivas y negativas de la superficie. Ambos parámetros difieren debido a los fenómenos de adsorción que se producen en la superficie de sólido, especialmente relevantes en disoluciones acuosas con una fuerte carga iónica. A pesar de todo ello, al no ser posible medir experimental el punto de carga cero, el potencial zeta es una aproximación muy útil para estudiar las propiedades electroquímicas de la superficie del material.

Los análisis fueron realizados en un medidor de potencial zeta Zetasizer Nano de MALVERN que emplea un láser de He-Ne a 633nm, con una potencia máxima de 5mW y a una temperatura controlada de 30°C.

3.2.5 Adsorción de colorantes.

Se han llevado a cabo experimentos de adsorción de colorantes en discontinuo y en lecho fijo. Dentro de los primeros, cabe distinguir a su vez distintos tipos de experimentos: equilibrio, cinética, influencia del pH e influencia de la fuerza iónica. Antes de llevar a cabo los experimentos se ha de comprobar que no hay descomposición térmica de los colorantes utilizados y que estos son solubles en el intervalo de trabajo de concentraciones y de pH.

3.2.5.1 Experimentos en discontinuo.

3.2.5.1.1. *Instalación experimental.*

Los experimentos en discontinuo se han llevado a cabo en distintas instalaciones de agitación orbital, donde era posible controlar la velocidad de agitación y la temperatura de las muestras. El volumen de operación empleado en los distintos experimentos ha sido variado en función de la capacidad de adsorción del material empleado como adsorbente, de forma que se han empleado volúmenes desde los 10mL hasta los 500mL. Para ello, previamente fueron realizados distintos experimentos que verificaron la repetibilidad de los ensayos a diferentes escalas, para las velocidades de agitación seleccionadas.

3.2.5.1.2. *Procedimiento experimental.*

Para llevar a cabo los experimentos de adsorción, en primer lugar se prepararon las disoluciones de colorante. La concentración de éstas dependió de la capacidad del material, la masa que se vaya a emplear y del volumen de operación, ya que siempre interesa que el porcentaje de colorante eliminado se encuentre entre el 10% y el 90% del colorante inicial de la disolución. Es importante tener en cuenta que no se puede trabajar con masas inferiores a 5mg por la precisión de la balanza de pesada y con concentraciones superiores a 600mg/L porque no es posible garantizar la homogeneidad de la disolución. En los experimentos correspondientes se ajustó el pH de la disolución mediante NaOH (1M) y HCl (1M) o la fuerza iónica mediante NaCl y fosfatos sódicos (NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4).

A continuación, se añadió la disolución en un recipiente de volumen adecuado y se atemperó en la instalación experimental, para después añadir la cantidad de adsorbente correspondiente, pesándola en la balanza de precisión. En todos los experimentos se preparó al menos un recipiente que sólo contuviera la disolución, sin masa de adsorbente, para emplearlo como referencia (blanco). La agitación de la instalación durante la adsorción fue siempre suficiente para garantizar que las limitaciones al transporte externo eran despreciables, de forma que el tiempo de equilibrio en todos los experimentos está directamente relacionado con las limitaciones a la difusión interna del colorante en el sólido adsorbente. Se han realizado experimentos con distinta concentración inicial de colorante y distinto volumen de disolución, puesto que previamente fue comprobado que al cambiar estas variables no se modifica la capacidad de adsorción para cada concentración en el equilibrio.

Trascurrido el tiempo de operación, se tomó una muestra (2ml), se centrifugó a 12000 rpm durante 2min y se tomó una alícuota para medir su concentración en un espectrofotómetro UV/VIS (Shimadzu UV-2401). A partir de las concentraciones iniciales y finales, conociendo la masa de adsorbente y el volumen de disolución, se determina la capacidad de adsorción (q , mg/g).

La concentración se determinó mediante la ley de Lambert–Beer (ecuación 3.5), que relaciona la absorbancia (Abs) a una determinada longitud de onda (λ) con la concentración de colorante (C), conociendo el paso óptico de la celda de medida ($l = 1\text{cm}$), por medio de una constante denominada coeficiente de extinción molar (ϵ). Para determinar el coeficiente de extinción molar de cada colorante a la longitud de onda de medida es necesario llevar a cabo un calibrado y realizar las medidas en un intervalo de concentración y a una longitud de onda en los que sea lineal la relación entre la concentración y la absorbancia. Los calibrados obtenidos para los distintos colorantes empleados se muestran en la tabla 3.3. Es importante señalar que se comprobó que los espectros de los distintos colorantes no varían al cambiar el pH ni la fuerza iónica, y que las muestras permanecen estables con el tiempo, de forma que su espectro no varía al mediarlas de forma continua durante 48 horas.

$$Abs = \epsilon \cdot C \cdot l$$

Ecuación 3.5

Tabla 3.3. Ajustes obtenidos en el calibrado de los distintos colorantes empleados.

Colorante	λ (nm)	Ecuación del calibrado	R^2	Intervalo concentración (mg/L)
MB	610	$C = 7,623 \cdot \text{Abs} + 0,615$	0,996	2 – 20
NBB	618	$C = 14,38 \cdot \text{Abs} - 1,73$	0,995	10 – 50
RB5	595	$C = 45,00 \cdot \text{Abs} - 1,85$	0,996	20 – 150
RBBR	594	$C = 118,0 \cdot \text{Abs} - 2,3$	0,9998	10 – 200

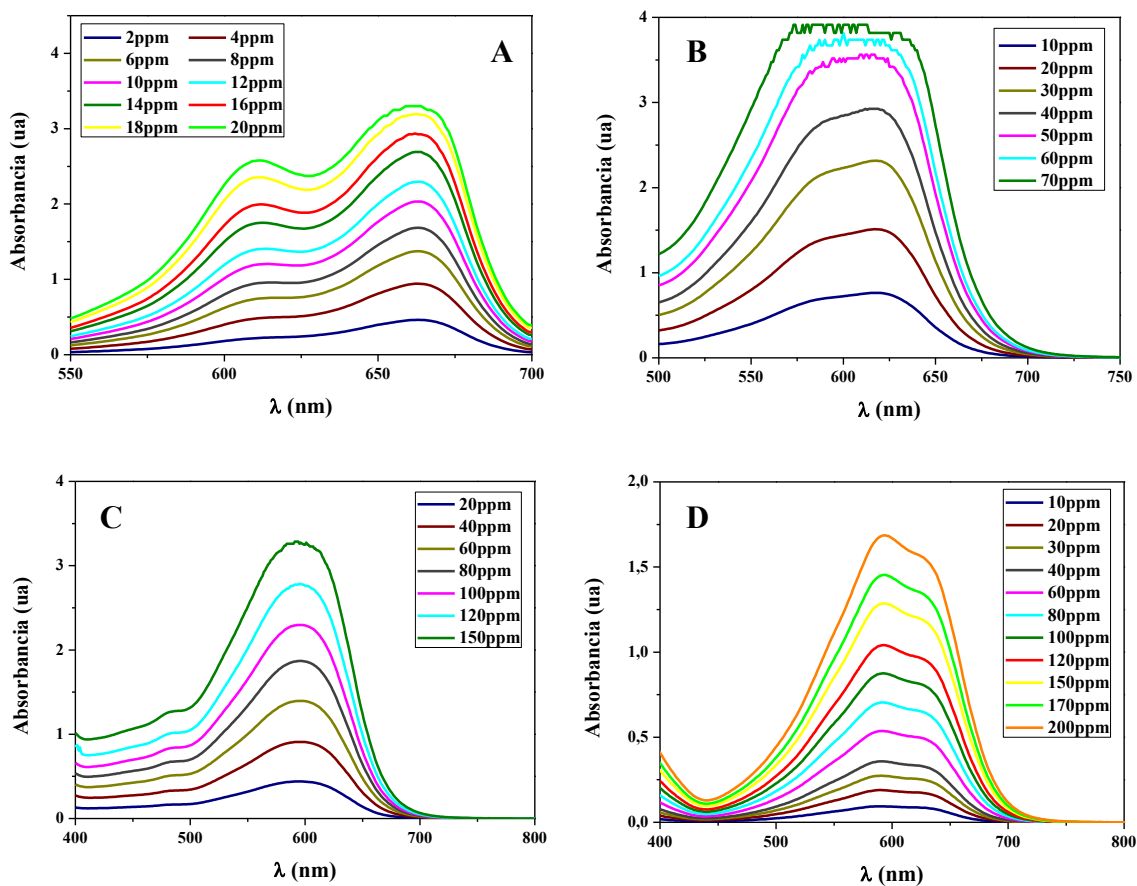


Figura 3.8. Espectro en el espectrofotómetro UV-Vis de disoluciones de distinta concentración de MB (A), NBB (B), RB5 (C) y RBBR (D).

Estudios cinéticos: se han llevado a cabo según dos metodologías de trabajo:

- Con un único recipiente del que se extrae frecuentemente muestra: se emplean grandes volúmenes de disolución (entre 1L y 2L) y se extraen muestras de escaso volumen (2mL) a distintos tiempos de operación.
- Con diferentes recipientes cada uno con un tiempo de operación distinto: se emplean muchas muestras de pequeño volumen (10mL), que se extraen y miden a distintos tiempos de operación.

Influencia del pH: para su determinación se emplearon disoluciones del colorante con la misma concentración pero distinto pH inicial (3, 5, 7, 9 y 11), para lo que se añadieron pequeños volúmenes de disoluciones concentradas de NaOH (1M) y HCl (1M). En todos los casos se empleó un tiempo de operación significativamente superior al tiempo de equilibrio, para garantizar que en todas ellas ha sido alcanzado.

Influencia de la fuerza iónica: para su estudio se emplearon disoluciones del colorante con la misma concentración y pH, pero adicionando distintas cantidades de sal común (NaCl) o fosfatos sódicos (NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4). La fuerza iónica de una disolución acuosa se determina según la ecuación 3.6.

$$FI = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad \text{Ecuación 3.6}$$

En algunos experimentos la variación del pH durante la adsorción es muy significativa, por lo que se han realizado estudios con el pH controlado en un medio tamponado. En estos casos, con el objeto de trabajar en el entorno de la neutralidad, se seleccionó el tampón fosfato, que tiene un pK de 6,8. La relación de masas entre las dos sales añadidas (fosfato monosódico y fosfato disódico) se determina de forma aproximada con la ecuación 3.7. Estas cantidades de ambas sales se vierten en una disolución acuosa de un litro y después se añade el azul de metileno. Una vez disuelto se comprueba el valor del pH en el pH-metro, y si es necesario se ajusta la disolución con una pequeña cantidad de la sal correspondiente.

$$pH = 6,8 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Isotermas de equilibrio: se trabaja de forma similar a los casos anteriores, con la diferencia de que se varía la concentración inicial o la masa de adsorbente, trabajando siempre con disoluciones de pH neutro y sin sales añadidas. De esta forma es posible conocer la capacidad de adsorción del material para distintas concentraciones de equilibrio en la fase fluida y predecir el comportamiento del adsorbente para efluentes con distinta concentración de contaminante.

3.2.5.2 Experimentos en continuo.

3.2.5.2.1. *Instalación experimental.*

Los experimentos en continuo se han llevado en tres diferentes micro-columnas: una de vidrio con un diámetro interno de 0,5 cm y dos de acero con diámetros interno de 0,4 cm y 1 cm. La longitud de todas ellas fue 20cm. La ventaja de emplear micro-columnas para simular el comportamiento de instalaciones industriales de adsorción es que permiten obtener resultados rápidos y precisos, consumiendo mucho menos material y agua que las instalaciones de tipo planta piloto.

Para simular de forma precisa el comportamiento de un sistema industrial empleando micro-columnas se recurre al procedimiento propuesto por B. Crittenden para predecir la adsorción de compuestos orgánicos sobre carbón mediante un test con micro-columnas (*Rapid Small Scale Column Test: RSSCT*, Crittenden, 1991). Este método se basa en la suposición de que la difusividad superficial es proporcional al tamaño de partícula. Por ello, para realizar el escalado de columnas industriales mediante micro-columnas es necesario seleccionar el tamaño de partícula adecuado para que la hidrodinámica y los fenómenos de transporte de masa sean análogos a los de la columna que se desea escalar.

En bibliografía se observó que tamaños de partícula próximos a 130µm permiten obtener buenos resultados en el escalado mediante micro-columnas (Badruzzaman y Westerhoff, 2005). Por ello, tras tamizar el material se selecciona la fracción con un tamaño de partícula entre 90 µm y 180 µm, de forma que la relación entre el diámetro de columna y el tamaño de partícula es en todos los experimentos

suficiente para evitar problemas derivados de la formación de canales preferenciales y efectos de pared. Asimismo, la masa de adsorbente fue seleccionada para que la relación entre la longitud y el diámetro de lecho fuera suficientemente elevada para considerar despreciables los efectos de entrada ($L/D \approx 10$).

En la figura 3.9 se muestra un esquema de la instalación experimental empleada en los experimentos de adsorción en continuo, donde se aprecia que consta de un depósito de entrada (1), una bomba de impulsión de alta presión (2), una columna de vidrio o de acero capaz de soportar altas presiones, donde se sitúa el lecho de adsorción (3), una celda de flujo de 0,3 mL acoplada dentro de un espectrofotómetro UV – Vis (4) y un depósito para recoger los efluentes de salida (5). Esta instalación presenta la gran ventaja de que al ser de tan pequeño volumen la celda de flujo es posible realizar medidas en intervalos de tiempo muy cortos y ver de forma continua la evolución de la concentración en el efluente. En concreto, se llevarán a cabo medidas de absorbancia en intervalos de 1 minuto, hasta que la concentración se mantuvo estable.

La instalación consta también de un par de válvulas (V-1 y V-2) que permiten desviar la corriente de alimento, por conducciones externas a la columna, directamente a la celda de flujo para medir su concentración sin pasar por el lecho (concentración de entrada).

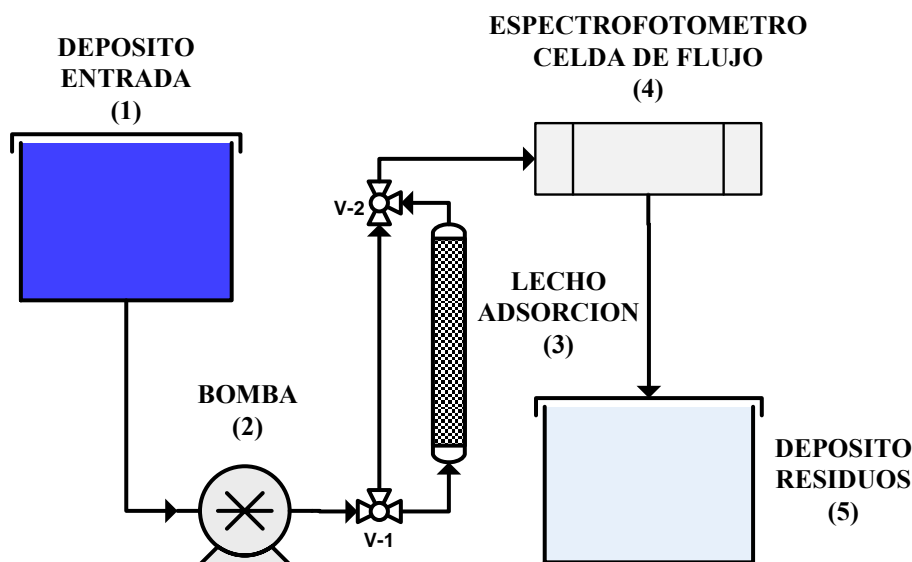


Figura 3.9. Instalación empleada en la adsorción en lecho fijo.

3.2.5.2.2. *Procedimiento experimental.*

En primer lugar se preparan las disoluciones de colorante que se harán pasar a través del lecho de adsorción. La concentración de las mismas viene limitada por el intervalo de medida del espectrofotómetro que no permite registrar absorbancias superiores a 3 (ua). De este modo, se trabaja siempre con concentraciones al menos 20% inferiores a la que produce la saturación de la señal en el equipo. A continuación, se procede primero a la limpieza y secado de la columna y después a su llenado. Además de introducir el material adsorbente se añadirán bolas de vidrio antes del lecho de adsorbente para mejorar la distribución del flujo de la disolución a la entrada de la columna.

3.2.6 Oxidación húmeda.

3.2.6.1. Regeneración de adsorbentes.

Para llevar a cabo la regeneración se decidió emplear procesos de oxidación de húmeda, debido a los buenos resultados obtenidos en el grupo de investigación al emplear esta técnica para la eliminación de colorantes (Ovejero, 2012).

El procedimiento de operación en estos estudios se basa en realizar ciclos con etapas sucesivas de adsorción y oxidación húmeda con tres etapas de adsorción (AOAOA), tal y como muestra el esquema de la figura 3.10. De esta forma, primero se emplea el material para la adsorción de azul de metileno y una vez alcanzado el equilibrio y saturado el material con el colorante, se filtra la disolución y se lleva el sólido a regeneración por oxidación húmeda. Para ello, se introduce en un reactor de alta presión de acero Hastelloy como el que se muestra en la figura 3.11, junto con 100mL de agua MilliQ. Entonces se somete la suspensión a alta temperatura (150°C) y presión (50bar) durante 8 horas. Una vez transcurrido este tiempo se filtra la suspensión para recuperar el adsorbente. A continuación, se emplea de nuevo el material recuperado para la adsorción de azul de metileno en discontinuo. Tras ella, se filtra la disolución, regenera el material por oxidación húmeda, se filtra la suspensión y se utiliza el sólido en una última etapa de adsorción.

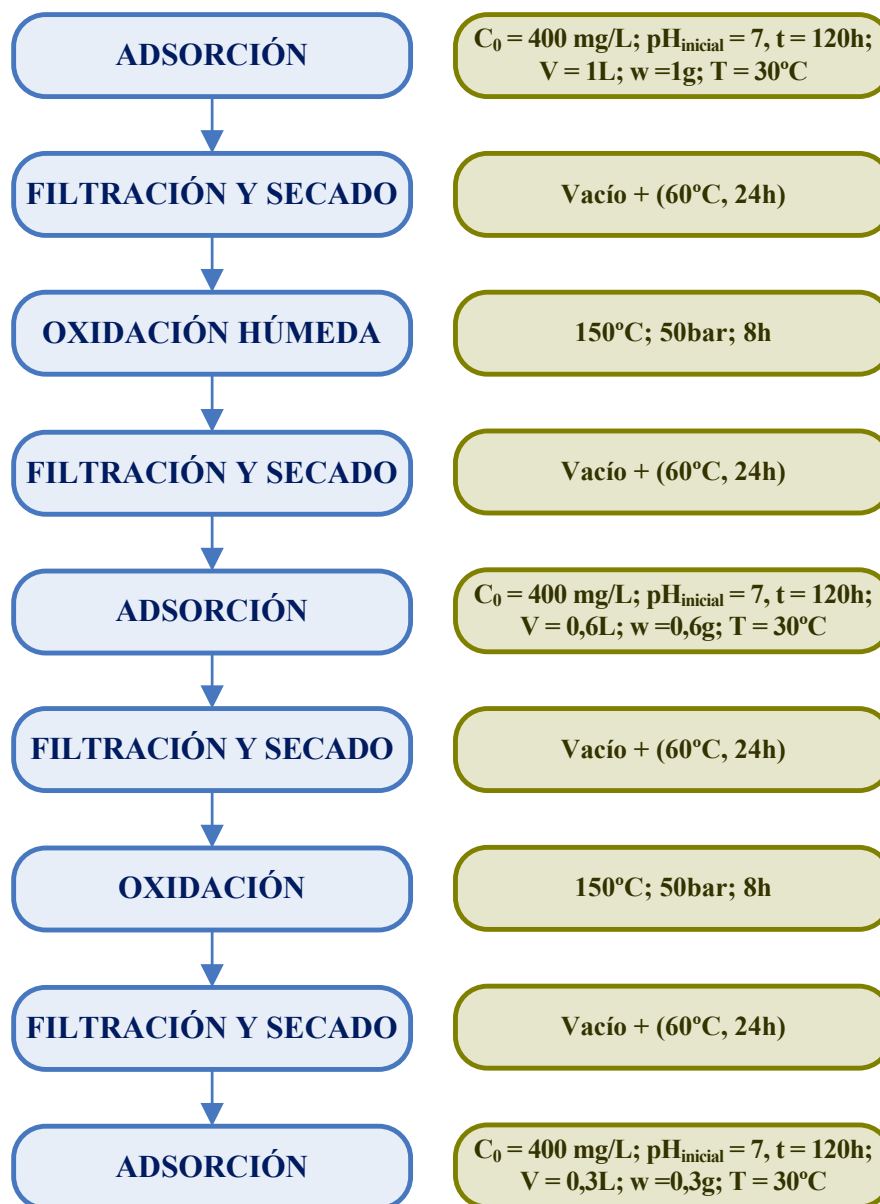


Figura 3.10. Esquema del procedimiento en los experimentos de regeneración.

En los experimentos de regeneración de adsorbentes se empleó una masa de adsorbente de 1g, debido a que la metodología de trabajo empleada en oxidación húmeda requiere el uso de masas superiores a 0,5g y existió una pérdida sustancial de masa en los procesos de separación de sólido tras la adsorción. Por este motivo, fue necesario operar en las etapas de adsorción con grandes volúmenes de disolución (1L), ya que se observaron problemas en la reproducibilidad de los experimentos al incrementar la concentración de azul de metileno por encima de 500mg/L.

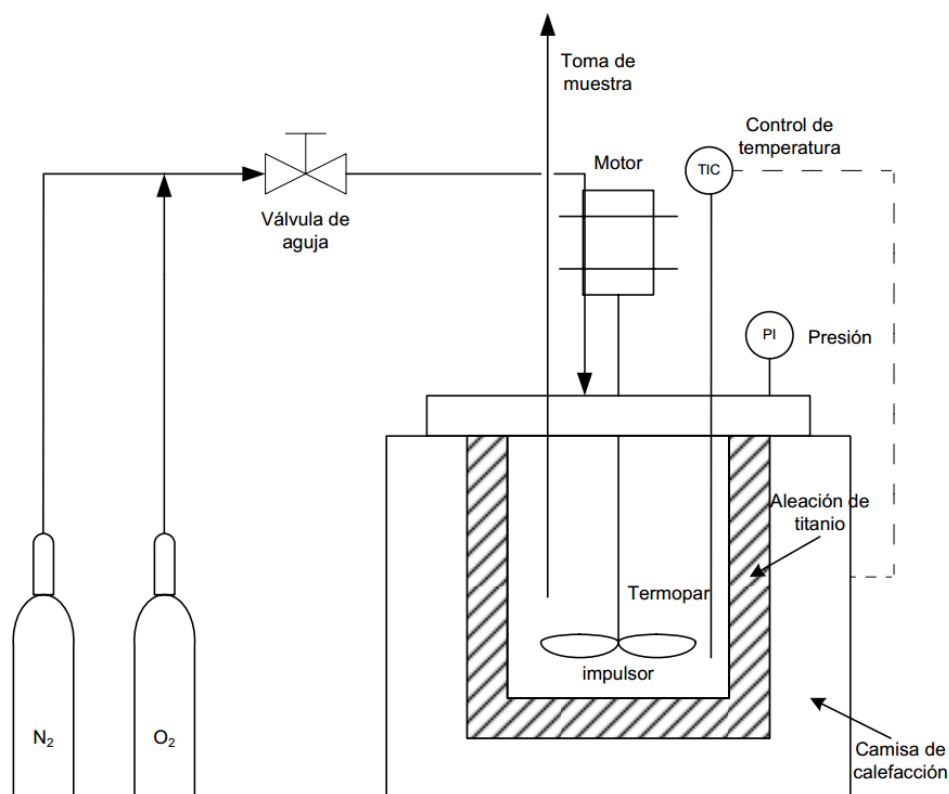


Figura 3.11. Instalación experimental empleada en las reacciones de oxidación húmeda.

Además de estudiar la regeneración de los adsorbentes por oxidación húmeda no catalítica, también se llevaron a cabo experimentos de regeneración por oxidación húmeda catalítica, para lo que fue necesario primero llevar a cabo la impregnación del carbón mesoporoso con níquel para incrementar su actividad catalítica. El resto del procedimiento experimental es análogo al descrito anteriormente.

Se seleccionó este metal debido a los buenos resultados obtenidos con él para la oxidación catalítica de colorantes en otros experimentos llevados a cabo dentro del grupo de investigación para el proyecto ADOX (Ovejero, 2012). La introducción del metal se llevó a cabo mediante impregnación a humedad incipiente. Para ello, primero se disuelve nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) en la máxima cantidad de agua adsorbible por el carbón mesoporoso (previamente medida experimentalmente). A continuación, se añade la disolución gota a gota sobre el carbón mesoporoso, mientras se agita la suspensión. Finalmente, se introduce el material en un horno a $200^\circ C$ y se mantiene a esa temperatura durante 24 horas. De esta forma se obtuvo el carbón mesoporoso denominado como MCSG60Ni.

3.6.2.2. Oxidación Fenton.

En los procesos de oxidación Fenton fueron empleados carbones mesoporosos impregnados con hierro para la oxidación húmeda de azul de metileno. También se llevaron a cabo experimentos añadiendo peróxido de hidrógeno al medio para aumentar el poder oxidante y con ello la eficacia del proceso.

En primer lugar fue necesario introducir hierro en el carbón mesoporoso, para lo que se empleó una técnica de impregnación con cloruro férrico (Gu, 2005). De esta forma, fue posible obtener un carbón mesoporoso con un alto contenido en hierro que se denominó como MCSG60Fe. Primero se añade una disolución de cloruro férrico sobre el carbón mesoporoso y se mantiene en agitación durante 20 horas. A continuación, se añade muy lentamente a la suspensión hipoclorito sódico (NaClO) y se mantiene en agitación otras 72 horas. Tras esto se añade gota a gota sosa (NaOH) para incrementar el pH y provocar la precipitación del hierro. Finalmente, se filtra la suspensión y se lava el material sólido resultante con agua MilliQ hasta que el pH del agua tras el lavado es superior a 5. Finalmente, se deja secar en la estufa a 60°C durante 8 horas.

Empleando el material impregnado se llevaron a cabo experimentos para evaluar la eliminación de azul de metileno en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno. En ambos casos se estudió la cinética del proceso, la influencia del pH y la influencia de la cantidad de catalizador añadida. Además, en el caso de los experimentos en presencia de peróxido de hidrógeno fue estudiada la influencia de la concentración de este reactivo en la eficacia de la oxidación de azul de metileno. Todos los experimentos se llevaron a cabo controlando la temperatura (30°C) y velocidad de agitación (250rpm).

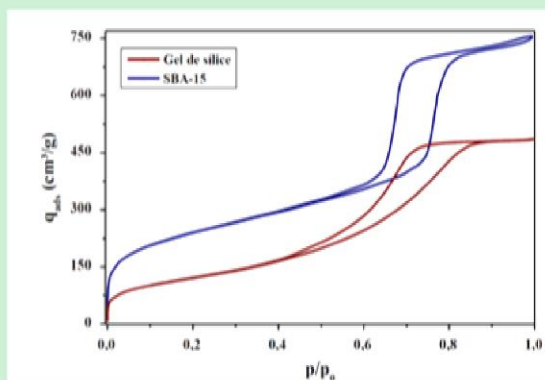
Es importante destacar que en estos experimentos también se mide el contenido de hierro en la disolución después del proceso de oxidación para determinar si se produce lixiviación en el catalizador y si el contenido de hierro es superior al límite legal permitido. Esta medida se lleva cabo mediante complejimetría con 1,10-fenantrolina, que al reaccionar con el hierro da un compuesto coloreado, cuya concentración se puede medir mediante el calibrado correspondiente en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 508nm:

$$C_{\text{Fe}} = 0,2 - 1,5 \text{ mg/L} \longrightarrow C_{\text{Fe}} = 1,31 \cdot \text{Abs}_{\lambda=508\text{nm}} - 0,047 \quad (R^2 = 0,995)$$

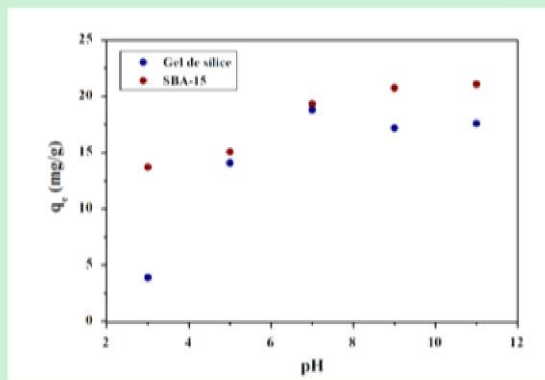
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

MATERIALES SILÍCEOS

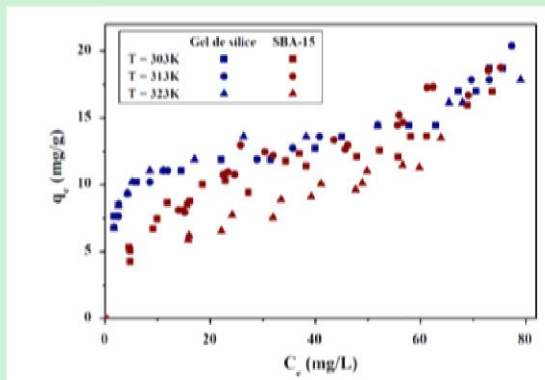
CARACTERIZACIÓN



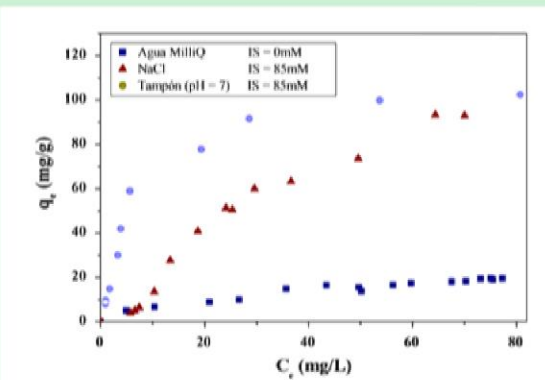
INFLUENCIA pH



MEDIO NO IÓNICO



SALES / TAMPÓN



CONCLUSIONES

La cinética de la adsorción de azul de metileno sobre ambos materiales es muy rápida, pero presentan bajas capacidades de adsorción. Además, están muy influenciadas por el pH de forma que disminuyen mucho a pH ácido.

El aumento de la fuerza iónica favorece la adsorción del colorante, especialmente en el caso de la gel de sílice y en medio tamponado.

Por tanto, sólo resulta interesante el uso de gel de sílice como adsorbente (mucho menor coste que la SBA-15), y siempre que se trate de un medio salino o tamponado.

4.1. MATERIALES SILICEOS.

El objetivo del presente trabajo es la síntesis de materiales mesoporosos para el tratamiento de aguas residuales coloreadas mediante procesos de adsorción. En este capítulo se aborda la aplicación de materiales silíceos mesoporosos para la adsorción de colorantes. Como primer paso de este estudio, se analizó la adsorción de un colorante modelo, el azul de metileno, sobre un adsorbente comercial, el gel de sílice. El material fue escogido debido que se trata de un material mesoporoso, de bajo coste y similar al material silíceo mesoporoso que se ha sintetizado: la SBA-15. Ambos materiales han sido caracterizados mediante diferentes técnicas: isothermas de adsorción-desorción de N₂, fluorescencia y difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, y medidas de potencial zeta. Respecto a su aplicación en la eliminación de colorantes, fueron estudiados tanto la cinética como el equilibrio de adsorción y la influencia del pH, de la temperatura y de la fuerza iónica.

4.1.1 Selección de las condiciones de síntesis de SBA – 15.

En primer lugar se llevó a cabo el estudio de la síntesis de SBA-15. Las variables más relevantes en ella son la temperatura y el tiempo de reacción, ya que ambas definen la estructura del material obtenido (Zhao, 1998). Entre ambas la que permite obtener mayores variaciones en el material es la temperatura de reacción, por lo que se mantuvo el tiempo como constante (20 horas). De menor relevancia son otras variables como la temperatura y el tiempo de envejecimiento, que en este estudio se mantuvieron también constantes (100°C, 24horas).

Las isothermas de adsorción de nitrógeno de las muestras de SBA-15 sintetizadas a distinta temperaturas se muestran en la figura 4.1 y son las propias de materiales mesoporosos (isothermas tipo IV).

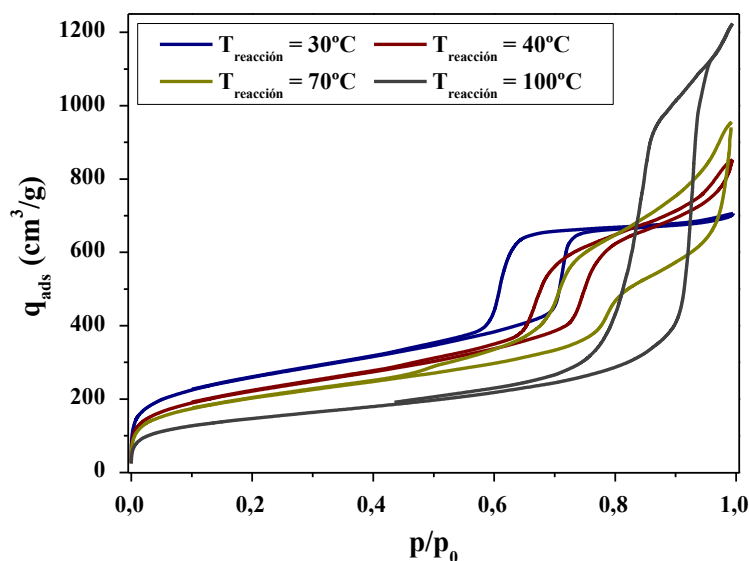


Figura 4.1. Isotermas de adsorción de N_2 de SBA-15 para distintas temperaturas de reacción.

Las muestras de SBA-15 son materiales con una estrecha distribución de tamaño de poros, centrada en el intervalo de los mesoporos. Al aumentar la temperatura la anchura de dicha distribución aumenta sustancialmente, a la vez que el tamaño de poro central se incrementa (figura 4.2).

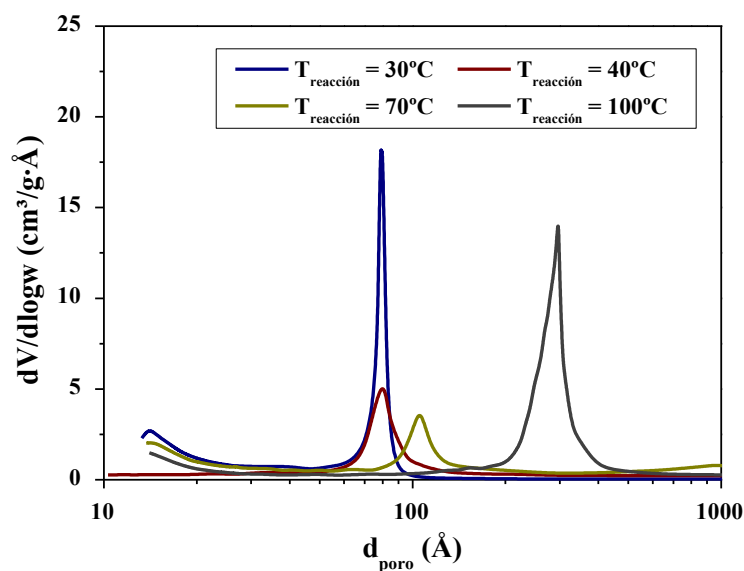


Figura 4.2. Distribución de tamaño de poro de SBA-15 para distintas temperaturas de reacción.

Por otro lado, al aumentar la temperatura de síntesis se aprecia una gran disminución de la superficie externa de la SBA-15 y un aumento significativo del tamaño de poro medio y del volumen de poros (tabla 4.1).

Tabla 4.1. Características texturales de SBA-15 según la temperatura de reacción.

$T_{\text{reacción}}$	S_{BET}^1 (m ² /g)	V_p (m ³ /g)	$d_{p\text{ BJH}}$ (Å)	e (Å)
30°C	904	1,09	47	44
40°C	776	1,30	67	45
70°C	691	1,43	81	-
100°C	513	1,85	139	-

Al observar en la figura 4.3 los patrones de difracción de rayos X de los distintos silicatos sintetizados, se aprecia que aquellas muestras obtenidas a temperaturas de reacción superiores a 40°C carecen de la estructura ordenada propia de la SBA-15. Así, tan sólo los materiales obtenidos a 30°C y 40°C muestran los picos característicos de los planos de reflexión de la SBA-15, mientras que los obtenidos a 70°C y 100°C no presentan pico alguno. Además, cabe destacar que el aumento de la temperatura de síntesis de 30°C a 40°C supone una pérdida evidente de ordenamiento (figura 4.3), ya que disminuye el valor del cociente de intensidades entre los picos 110 y 100 (de 0,182 a 0,125). Otros autores han observado comportamientos similares, de forma que el aumentar la temperatura de síntesis aumenta el tamaño de poro y se reduce el grado de ordenamiento debido a que no se dan las condiciones termodinámicas idóneas para que ocurra la condensación de las micelas (Despoina, 2009; Yuann, 2007).

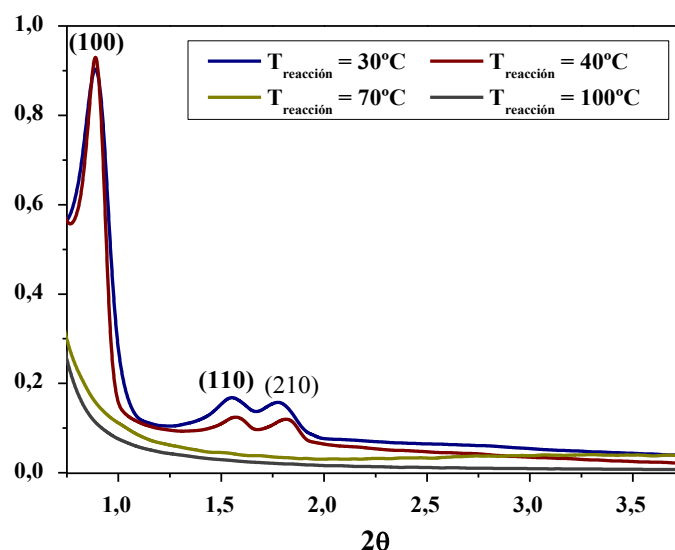


Figura 4.3. Difractogramas de SBA-15 para distintas temperaturas de reacción.

Conforme a los resultados obtenidos, se seleccionó 40°C como temperatura de reacción para la síntesis de SBA-15, ya que se mantiene el ordenamiento en la estructura de la SBA-15 y permite obtener un tamaño de poro lo suficientemente grande para que se produzca la adsorción de grandes moléculas como son los colorantes. La distribución de tamaño de poro de esta muestra está centrada en 67 Å (tabla 4.2, figura 4.10), por lo que se comparará su comportamiento como adsorbente con un gel de sílice comercial de tamaño de poro medio de 60 Å, denominado Silica Gel 60 (Fluka).

4.1.2 Caracterización de materiales adsorbentes.

4.1.2.1. Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K.

A través de esta técnica ha sido posible caracterizar la estructura porosa de la SBA-15 y del gel de sílice empleada. En la figura 4.4 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77K de ambos materiales. Los dos presentan la forma característica de las isotermas de tipo IV de la clasificación de la IUPAC, con un ciclo de histéresis en el intervalo de presiones parciales entre 0,6 y 0,8, propio de los materiales mesoporosos, en los que el llenado de los poros se produce por condensación capilar. Este ciclo de histéresis se debe, generalmente, al diferente comportamiento de adsorción/desorción de N_2 en los poros de geometría cilíndrica. En el proceso de llenado de los poros (adsorción) el menisco que se forma es cilíndrico mientras que en el proceso de evaporación (desorción) es semicircular (Pandya, 2005).

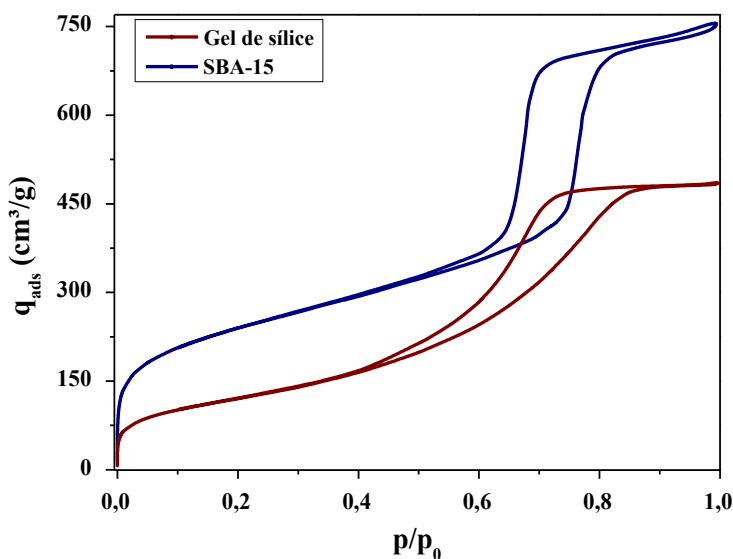


Figura 4.4. Isoterma de N_2 para la SBA-15 y el gel de sílice.

En el caso del gel de sílice se aprecia que a presiones relativas inferiores a 0,1 la adsorción de nitrógeno es muy pequeña, lo cual es indicativo de la escasa presencia de microporos en el material. Sin embargo, en el caso de la SBA-15 la adsorción de nitrógeno a estas presiones sí que es significativa, debido a los microporos que se encuentran en la estructura interconectando los mesoporos. Al aumentar la presión parcial, el aumento que se produce en la cantidad adsorbida de N_2 es mucho más brusco en la SBA-15 que en el del sílice. De esta forma, en el intervalo de presiones relativas entre 0,6-0,7 el aumento en la cantidad de N_2 adsorbida es el doble en la SBA-15 que en el de sílice (310 cm^3/g frente a 150 cm^3/g). Esto se corresponde con una distribución de tamaño de poro mucho más estrecha en la SBA-15. Además, en el intervalo entre 0,6-0,7 en la SBA-15 se observa un ciclo de histéresis correspondiente a la clasificación H1 de la IUPAC, representativo de materiales con distribución de tamaños de poro estrecha y regular.

En la figura 4.5 se muestra la distribución de tamaño de poro para ambos materiales obtenida al aplicar a la rama de desorción de nitrógeno el método BJH con la corrección KJS. Ambos sólidos presentan una distribución centrada en 60–80 Å, pero en el caso de la SBA-15 esta distribución es mucho más estrecha y claramente centrada en 60 Å, mientras que en el gel de sílice la distribución es mucho más ancha.

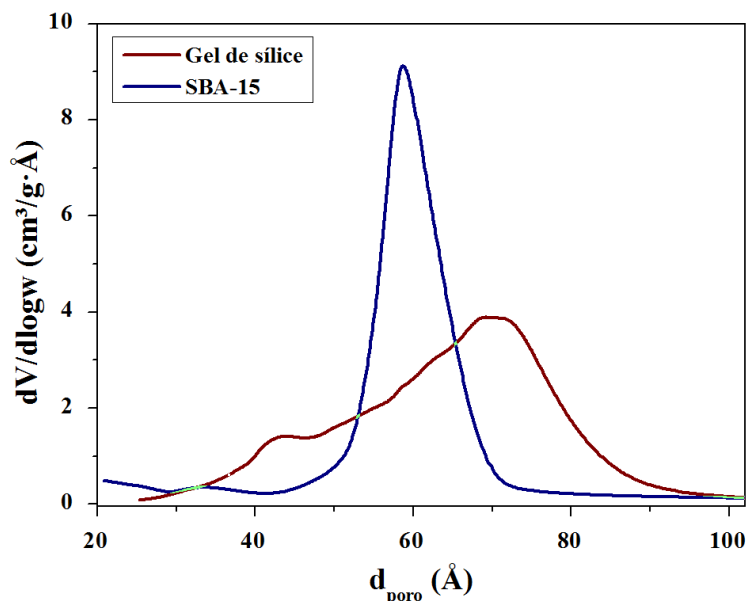


Figura 4.5. Distribución de diámetro de poro para la SBA-15 y el gel de sílice.

La superficie específica ha sido calculada empleando el método BET, que permite una buena aproximación para materiales fundamentalmente mesoporosos. La bondad del ajuste se evalúa según el índice de correlación (R^2), que debe ser próximo a la unidad, y el parámetro C , que debe ser siempre positivo y en los materiales mesoporosos suele situarse en el intervalo entre 100–250. Estos datos se muestran en la tabla 4.2 junto con la superficie externa y el volumen de microporos, obtenidos por el método *t-plot*.

Tabla 4.2. Propiedades texturales de la SBA – 15 y el gel de sílice.

	S_{BET} (m^2/g)	S_{externa} (m^2/g)	V_{poros} (cm^3/g)	$V_{\text{microporos}}$ (cm^3/g)	C	R^2
SBA-15	776	731	1,30	0,03	116	0,9999
Gel de sílice	437	426	0,75	0,01	100	0,9999

4.1.2.2. Fluorescencia de rayos X (FRX).

Las pruebas de fluorescencia se llevaron a cabo a modo de comprobación para verificar que no se produjo ninguna contaminación en la síntesis de SBA-15, por lo que no fueron empleadas para caracterizar el gel sílice comercial. Las pruebas señalaron que el material estaba sólo compuesto por óxidos de sílice.

4.1.2.3. Difracción de rayos X (DRX).

En la figura 4.6 se muestra el perfil de DRX obtenido para la SBA-15. En el caso del gel de sílice no se han realizado estudios de difracción de rayos X, debido a que se trata de un material sin ordenamiento en su estructura. Por el contrario, la SBA-15 se trata de un material mesoestructurado con regularidad en su estructura porosa. Por ello, presenta difractogramas donde se pueden identificar simetrías y asignar los números de Miller de cada familia de planos. De este modo, en el difractograma de la SBA - 15 obtenido (figura 4.5) aparece un pico en el ángulo $2\theta = 0,9$ característico de la difracción del plano (1 0 0) y otros dos picos secundarios en los ángulos $2\theta = 1,55$ y $2\theta = 1,75$, que se corresponden, respectivamente, con los planos de difracción (1 1 0) y (2 1 0). Estos dos últimos picos están asociados al ordenamiento hexagonal 2D con simetría plana $p6mm$, propio de la SBA - 15. Además, el elevado valor del cociente de la intensidad del segundo pico entre la del primero (0,182) es indicativo del alto grado de ordenamiento estructural del material. Empleando las ecuaciones 3.1 y 3.2 se determinó que el espesor de pared de la muestra era de 42 Å.

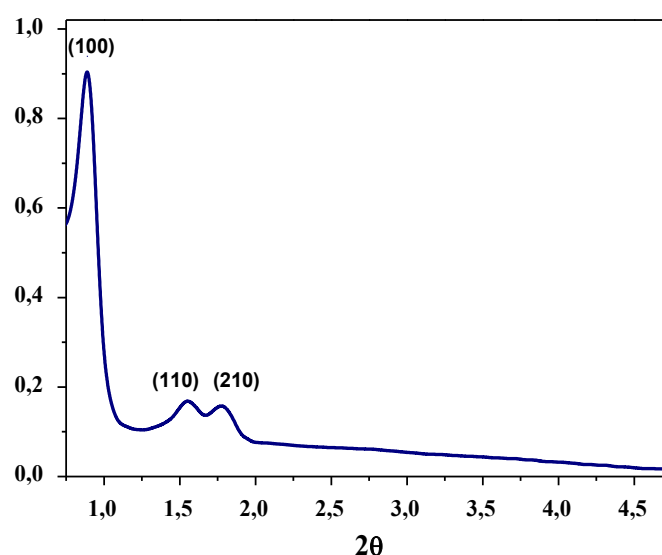


Figura 4.6. Análisis de difracción de rayos X para la SBA-15.

4.1.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En las figuras 4.7 y 4.8 se muestran las microfotografías obtenidas al someter las muestras de SBA-15 a SEM. En ellas se aprecian agregados de micropartículas de forma alargada, cuya longitud es del orden de micras, que pueden asemejarse a largas fibras porosas, de forma y tamaño homogéneos.

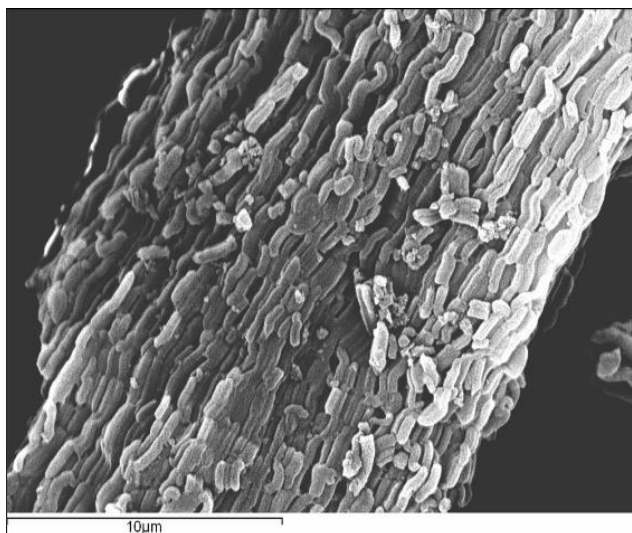


Figura 4.7. Microfotografía SEM de la SBA-15 sintetizada con 5000 aumentos.

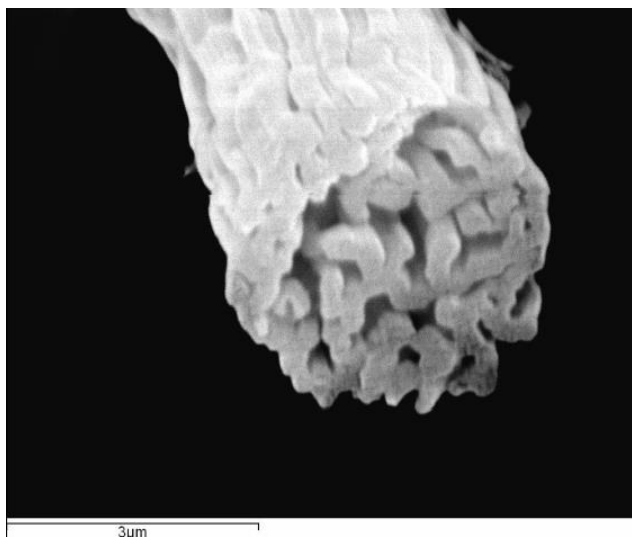


Figura 4.8. Microfotografía SEM de la SBA-15 sintetizada con 5000 aumentos.

4.1.2.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En las figuras 4.8 y 4.9 se muestran las microfotografías obtenidas al someter muestras de SBA-15 a TEM. Gracias a esta técnica es posible observar la mesoestructura de las partículas del material. En la figura 4.9 se aprecian los canales unidireccionales en disposición longitudinal del material, que son los responsables de su elevada superficie específica y su gran porosidad. La figura 4.10 muestra una microfotografía del material en disposición transversal, de forma que es posible apreciar el empaquetamiento hexagonal compacto de estos canales. La estructura de estos canales es similar a un panal de abejas, ya que los poros presentan un tamaño uniforme y están perfectamente alineados formando una matriz organizada, confirmado el alto grado de ordenamiento de la muestra sintetizada.

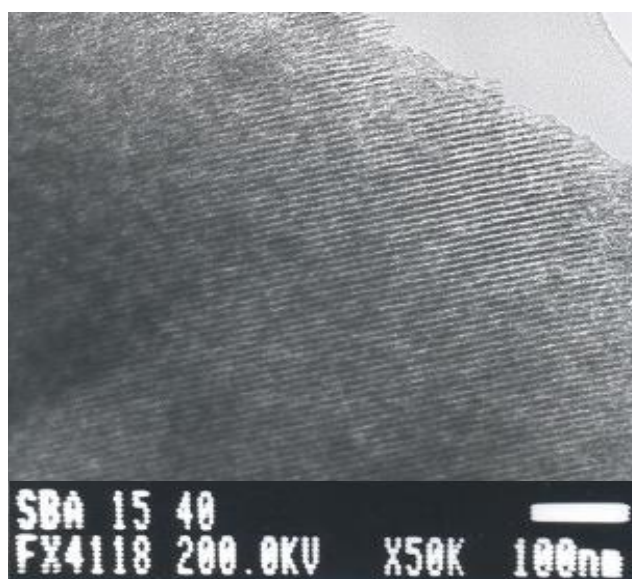


Figura 4.9. Microfotografía TEM de la SBA-15 sintetizada (x50000).

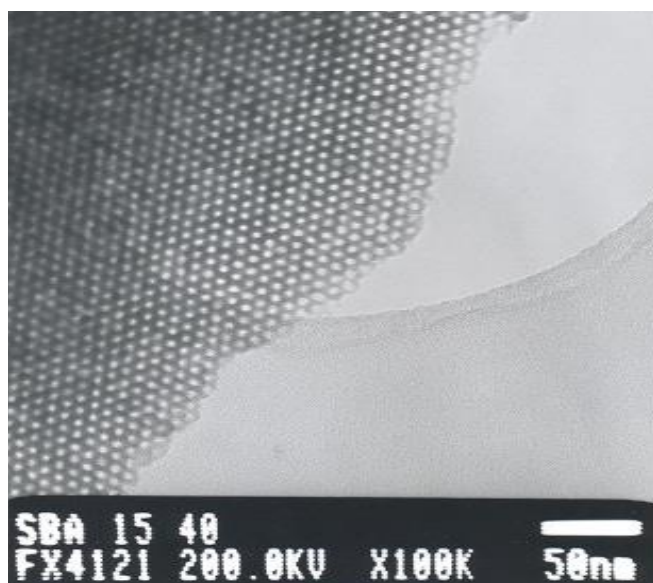


Figura 4.10. Microfotografía TEM de la SBA-15 sintetizada (x100000).

4.1.2.6. Potencial zeta en fase líquida.

En los procesos de adsorción es muy común que las fuerzas electrostáticas desempeñen un papel significativo, favoreciendo o limitando la adsorción sobre el material. En algunos casos, son incluso las fuerzas impulsoras del proceso y, por ello, es fundamental su estudio y comprensión. De ahí la importancia de cuantificar la carga superficial de los adsorbentes a partir de la medida de su potencial zeta. Esta medida se lleva a cabo a distintos valores de pH por ser, con diferencia, la variable que más influye en la carga superficial, aunque haya otras como la fuerza iónica que también influyan en ella. Es importante también determinar el valor del pH al cual la carga superficial neta del adsorbente se anula (punto isoeléctrico), ya que está asociado a cambios en el comportamiento del adsorbente.

Los resultados obtenidos al estudiar el potencial zeta de ambos adsorbentes se muestran en la figura 4.11. En ella, se puede apreciar que en ambos casos el punto isoeléctrico se encuentra en el entorno de $\text{pH} = 2,5 - 3$. Por encima de este valor la superficie está cargada negativamente, aumentando dicha carga al aumentar el pH , hasta alcanzar un máximo en el entorno de $\text{pH} = 7$ (-35 mV). Por debajo del punto isoeléctrico la superficie está prácticamente neutra, con una carga positiva muy pequeña. Por lo tanto, al trabajar a valores de pH superiores a 3 la adsorción de moléculas con carga positiva se verá favorecida, mientras que se establecerán repulsiones con adsorbatos de carga negativa.

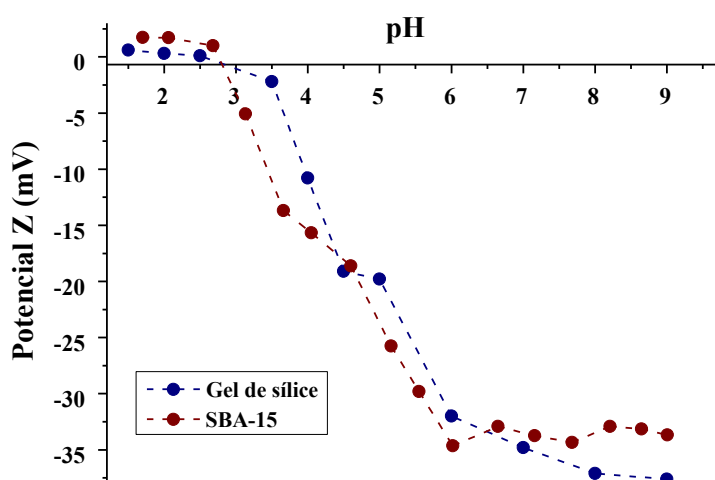


Figura 4.11. Variación del potencial zeta con el pH para la SBA-15 y el gel de sílice.

4.1.3 Adsorción de colorantes.

Una vez establecido el procedimiento de síntesis de SBA-15 y caracterizados los dos materiales silíceos que se van a emplear como adsorbentes, se llevó a cabo el estudio de la influencia de las principales variables en la adsorción de colorantes sobre ellos. Dichas variables son: el tiempo, el pH, la temperatura, la concentración y la fuerza iónica. En primer lugar, se estudió la cinética del proceso de adsorción para determinar el tiempo de equilibrio y fijar así un tiempo de operación. A continuación, se estudió la influencia del pH, debido a la importancia de esta variable en el potencial zeta de los adsorbentes (figura 4.10). Finalmente, se determinaron las isotermas de adsorción a distintas temperaturas y en medios de distinta salinidad.

4.1.3.1. Cinética.

En primer lugar se decidió realizar el estudio de la cinética del proceso de adsorción sobre ambos materiales empleando disoluciones de azul de metileno de pH neutro por motivos operativos. Para ello, se llevaron a cabo experimentos con distintos tiempos de operación y manteniendo constantes el resto de condiciones experimentales. De esta forma se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 4.12, que evidencian la rapidez del proceso de adsorción de azul de metileno en ambos soportes, alcanzándose el equilibrio en ambos casos en menos de 30 minutos. La capacidad de adsorción de equilibrio obtenida fue similar en los dos materiales silíceos ($q_e = 19 \pm 1$ mg/g).

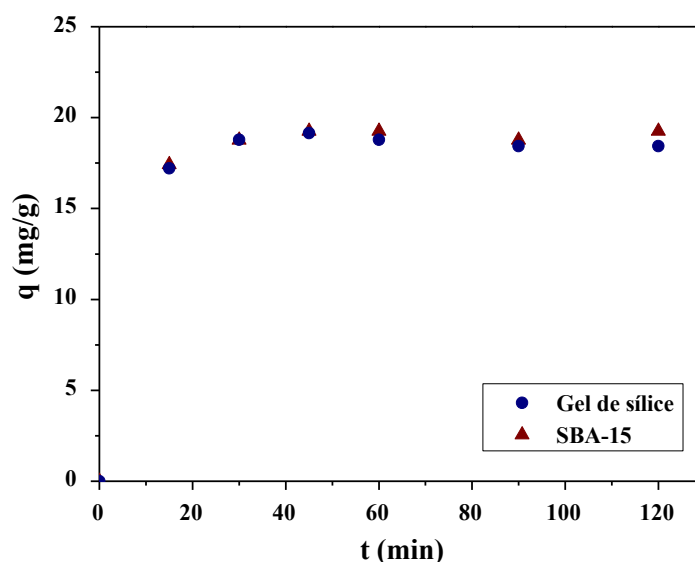


Figura 4.12. Cinética de la adsorción del azul de metileno en SBA-15 y gel de sílice,
 $V = 25\text{ml}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$; $T = 30^\circ\text{C}$; $V = 25\text{mL}$; $w = 0,05\text{g}$.

El hecho de que en el gel de sílice como en la SBA-15 el tiempo de equilibrio sea muy corto (inferior a una hora) es indicativo de que las limitaciones al transporte interno no son elevadas. El motivo es que el diámetro de una amplia mayoría de los poros de ambos adsorbentes es bastante mayor que el tamaño de las moléculas de adsorbato ($14,3 \times 0,61 \times 0,40$ Å), por lo que no existe un impedimento estérico significativo para su entrada.

La SBA-15 presenta una distribución del diámetro de poro muy estrecha y casi todos los poros tienen un diámetro mucho mayor que el adsorbato ($d_{\text{poro}} \approx 70 \text{ \AA}$; figura 4.5), por lo que las limitaciones al transporte interno siempre son mínimas. Por el contrario, en el gel de sílice habrá una porción significativa de los poros que tendrá un diámetro próximo al tamaño de la molécula de azul de metileno ($d_{\text{poro}} = 20 - 40 \text{ \AA}$; figura 4.5), de forma que en ellos estará más impedido el transporte interno y será más lento el proceso de adsorción. Sin embargo, por los resultados obtenidos en la cinética de adsorción puede considerarse que la contribución a la capacidad de adsorción de azul de metileno de estos poros debe ser poco significativa. De todas formas, para garantizar siempre las condiciones de equilibrio se decidió operar con un tiempo de adsorción de 24 horas.

4.1.3.2. Influencia del pH.

Se realizaron experimentos empleando disoluciones de azul de metileno con distinto pH y manteniendo constantes el resto de condiciones. Los resultados obtenidos aparecen en la figura 4.13 y muestran que la capacidad de adsorción de azul de metileno por parte de ambos soportes depende mucho del pH de la disolución inicial.

La gran dependencia de la capacidad de adsorción con el pH está en consonancia con la fuerte dependencia de la carga superficial de ambos materiales silíceos con el pH del medio (figura 4.12). De este modo, se observó una relación directa entre la capacidad de adsorción y el potencial zeta del adsorbente, y al aumentar la carga negativa de la superficie se incrementa la adsorción de azul de metileno, lo que se produce al disminuir la acidez del medio.

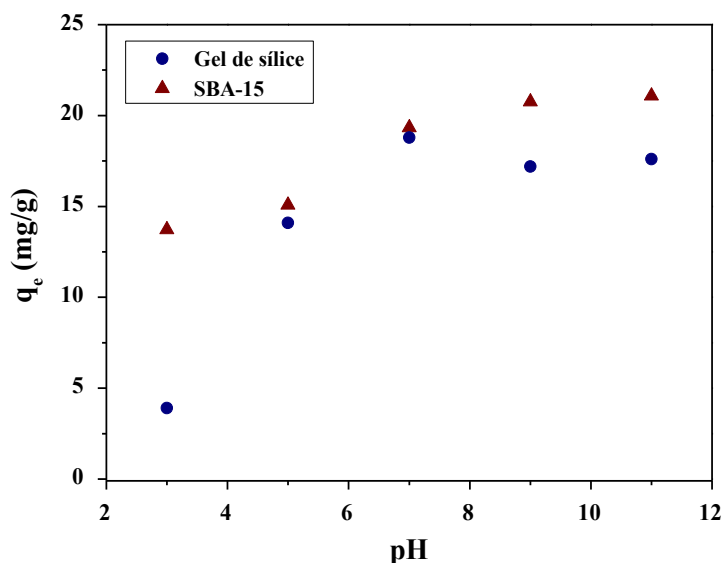


Figura 4.13. Influencia del pH inicial en la adsorción de azul de metileno sobre SBA-15 y gel de sílice, $V = 25\text{ml}$; $t_{\text{adsorción}} = 72\text{h}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $V = 25\text{mL}$; $w = 0,05\text{g}$.

El motivo de que existe una relación directa entre el potencial zeta del adsorbente y la capacidad de adsorción es que las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato desempeñan un papel fundamental en el proceso de adsorción. De este modo, la carga que poseen las moléculas de adsorbato y los grupos de la superficie del adsorbente resulta un elemento clave en el proceso de adsorción.

En disolución acuosa el azul de metileno se disocia y tiene siempre carga positiva, ya que su pK_a es mayor de 12 (Harris et al., 2001; Albert, 1968). Por el contrario, la carga de los grupos superficiales de ambos materiales silíceos depende del pH de la disolución, tal y como se apreció al estudiar la variación del potencial zeta de su superficie a distintos pH (figura 4.11). Tan sólo cuando el pH es mayor que el punto isoeléctrico (pH) la superficie está cargada negativamente y se establecen fuerzas de atracción entre los cationes de azul de metileno y la superficie del adsorbente. Estas fuerzas serán más intensas cuanto mayor sea la carga negativa de la superficie del adsorbente, relacionada directamente con su potencial zeta; dicha carga aumenta al aumentar el pH hasta alcanzar $\text{pH} = 7$ y luego se mantiene estable (figura 4.11), comportamiento que coincide con la variación de la capacidad de adsorción de azul de metileno por parte de ambos materiales (figura 4.13).

El gel de sílice presenta un máximo en la capacidad de adsorción a pH neutro de 22mg/g, mientras que la SBA-15 al aumentar el pH siempre aumenta la capacidad de adsorción, aunque este aumento es mucho menos pronunciado al superar la neutralidad (tan sólo desde 22 hasta 25 mg/g). Sin embargo, la influencia del pH es mucho más pronunciada en el caso de el gel de sílice, ya que a $\text{pH} = 3$ su capacidad se reduce a menos del 25% de la máxima, mientras que en el caso de la SBA-15 se mantiene casi en el 75%.

La importancia de las interacciones electrostáticas en la adsorción de colorante sobre estos materiales explica también porque no fue posible llevar a cabo la adsorción de *acid blue 161*, un colorante de naturaleza anionica (figura 3.1). De este modo, en disolución acuosa el colorante se disocia en un catión sodio y un anión sulfatado, por lo que se establecen fuerzas de repulsión entre dicho anión y la superficie de los materiales silíceos, que está cargada negativamente a cualquier valor de pH superior a 3.

4.1.3.3. Isotermas de adsorción.

Tras haber fijado las condiciones de trabajo (pH inicial neutro, tiempo de operación de 24 horas), se realizaron experimentos con distinta concentración de adsorbente e igual concentración inicial de colorante para obtener las isotermas de adsorción a tres temperaturas distintas: 30°C, 40°C y 65°C. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.14 para el gel de sílice y en la figura 4.15 para la SBA-15. En dichas figuras se aprecia que ambos materiales presentan una baja capacidad máxima de adsorción de azul de metileno, no llegando a superar en ningún caso 20 mg/g en el intervalo estudiado.

En la figura 4.14 se puede apreciar que la temperatura no afecta de forma significativa a la adsorción de azul de metileno sobre el gel de sílice, mientras en la figura 4.15 se observa que la adsorción de dicho colorante sobre la SBA-15 está más favorecida a bajas temperaturas. Este hecho está de acuerdo con el carácter exotérmico que suelen tener los procesos de adsorción. Como consecuencia, a altas temperaturas ($T = 65^\circ\text{C}$) la capacidad máxima de adsorción de la SBA-15 ($q_e \approx 10 \text{ mg/g}$) es sustancialmente inferior a la del gel de sílice ($q_e \approx 20 \text{ mg/g}$), mientras que a temperaturas moderadas ($T = 30^\circ\text{C}$) ambos adsorbentes presentan capacidades similares ($q_e \approx 20 \text{ mg/g}$).

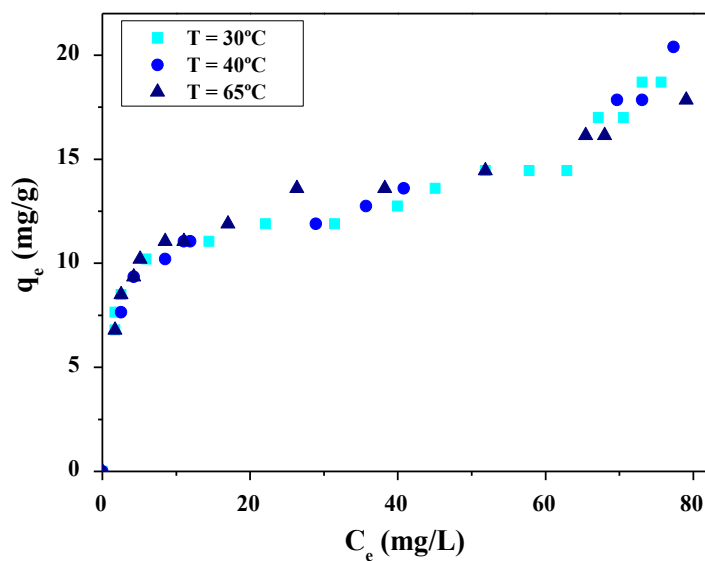


Figura 4.14. Isotermas de adsorción del azul de metileno en gel de sílice, $pH_{inicial} = 7$, $T = 30^{\circ}C - 65^{\circ}C$, $C_0 = 100mg/L$; $V = 25ml$; $t = 24horas$.

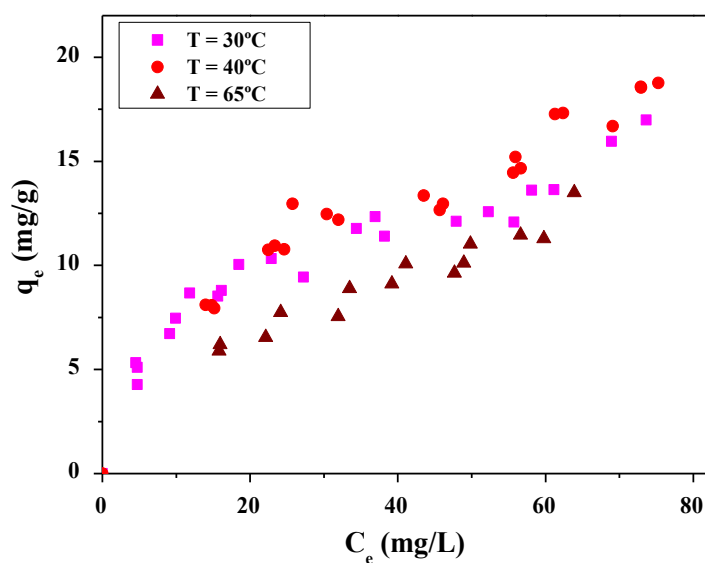


Figura 4.15. Isotermas de adsorción del azul de metileno en SBA-15, $pH_{inicial} = 7$, $T = 30^{\circ}C - 65^{\circ}C$, $C_0 = 100mg/L$; $V = 25ml$; $t = 24horas$.

A pesar de que la SBA-15 presenta una mayor superficie específica que el gel de sílice (tabla 4.2) su capacidad de adsorción de azul de metileno es inferior (figura 4.14). De este modo, el porcentaje de superficie ocupada en el caso del gel de sílice es muy superior (figura 4.16). Esto debe ser consecuencia de que la distribución de grupos silanol en ambos materiales sea muy diferente.

La distribución de grupos silanol influye mucho en la capacidad de adsorción del material en el caso de la adsorción de moléculas planas como el azul de metileno, que se sitúan de forma casi perpendicular a los grupos silanol de la superficie, para reducir al mínimo la energía potencial debida a las atracciones electrostáticas entre cargas (Dong, 1998). Esto hace que la interacción entre los grupos silanol de la superficie y el azul de metileno sea mucho más fuerte en los grupos aislados porque permiten que el catión se sitúe más próximo a los grupos cargados SiO^- (figura 4.16). De este modo, una explicación sería que la distribución de grupos silanol difiere entre ambos materiales y en el gel de sílice son más abundantes los grupos silanol aislados (figura 4.16 – A), mientras que en la SBA-15 son más abundantes los grupos silanol conectados por interacciones dipolo-dipolo (figura 4.16 – B).

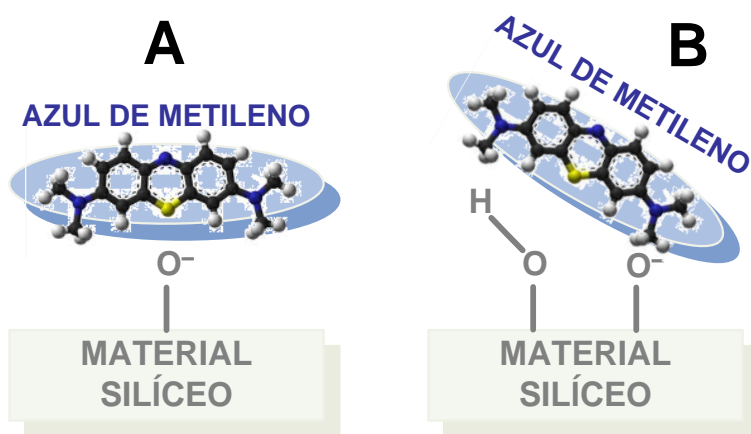


Figura 4.16. Enlaces entre los grupos silanol y el azul de metileno.

De acuerdo con la clasificación de Giles para las isothermas de adsorción en fase líquida (figura 2.3), las isothermas de adsorción de azul de metileno sobre los silicatos mesoporosos empleados (figura 4.14 y figura 4.15) se corresponden con el tipo L3 (Langmuir tipo 3), muy comunes dentro de los procesos de adsorción de grandes moléculas como en el caso de los colorantes.

La clasificación de Giles permite un buen análisis cualitativo de las isothermas de adsorción en fase líquida, pero carece de criterios matemáticos. Para suplir esta carencia, Hinz propuso un modelo basado en el análisis matemático de la curvatura, la pendiente a bajas concentraciones, y el número de mesetas y puntos de inflexión (Hinz, 2001). Para determinar la clase y subtipo de isoterma se realiza una representación gráfica del cociente de la capacidad de adsorción entre la concentración en el equilibrio (q_e/C_e) frente a la capacidad de adsorción (q_e). Dicho cociente mide la afinidad del adsorbente por el adsorbato y se denomina K_d . En la figura 4.17 se muestra la variación de dicho parámetro frente a la capacidad de adsorción de azul de metileno sobre gel de sílice y SBA-15 a las tres temperaturas (30°C, 40°C y 65°C). Para bajas capacidades de adsorción la pendiente de la curva tiende a cero, lo que confirma que se trata de una isoterma de clase L (Langmuir), y para elevados valores de capacidad el parámetro K_d tiende a un mínimo asintótico, comportamiento propio del subgrupo 3.

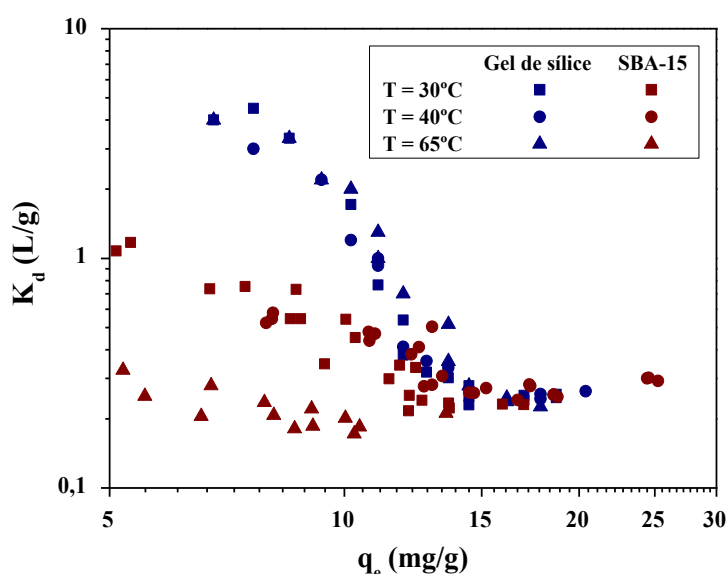


Figura 4.17. Representación de K_d frente a q_e para la adsorción de azul de metileno sobre gel de sílice y SBA-15, $pH_{inicial} = 7$, $T = 30^\circ\text{C} - 65^\circ\text{C}$, $C_0 = 100\text{mg/L}$, $V = 25\text{ml}$; $t = 24\text{horas}$.

En este tipo de isothermas la adsorción se produce primero en monocapa, y luego el proceso continúa en multicapas para altas concentraciones de adsorbato en el medio. Este cambio se aprecia en la figura 4.16 en el punto de inflexión donde la curvatura pasa de convexa a cóncava, que se corresponde con un valor aproximado de concentración en el equilibrio de 60 mg/L.

Este comportamiento se produce cuando la interacción adsorbato–adsorbente es similar a la que hay entre las moléculas de adsorbato. En la primera parte de la curva ($C_e < 60$ mg/L), correspondiente a la monocapa, se supone que todos los centros son equivalentes y la adsorción no depende del recubrimiento. Sin embargo, en la segunda parte ($C_e > 60$ mg/L), las moléculas adsorbidas actúan como sitios libres para la adsorción, por lo que se produce un recubrimiento desigual, con partes cubiertas con monocapa y partes con multicapas.

La pendiente de la parte final de las isothermas de adsorción es debida a que la presencia de moléculas de azul de metileno adsorbidas facilita la adsorción de otras moléculas. Esto es consecuencia de la tendencia de las moléculas de azul de metileno a formar agregados cuando la concentración es elevada (Deryo-Marczewska, 1993); cuando aumenta la concentración en la superficie se producen fenómenos de dimerización, que contribuyen a incrementar significativamente la capacidad de adsorción. Además, es importante destacar que en el caso del azul de metileno, al tratarse de una molécula plana que se adsorbe de forma casi perpendicular a la superficie de material, los dímeros adsorbidos ocupan un área similar a la del monómero: 120\AA^2 (Alberghina, 2000).

La formación de agregados de azul de metileno sobre la superficie de otros adsorbentes, como la montmorillonita, ha sido detectada por otros autores incluso a bajas concentraciones (Avena, 2001). En el caso de los adsorbentes empleados este fenómeno está además favorecido por su distribución de tamaño de poro, de forma que es posible la entrada de varias moléculas de azul de metileno en el interior de cada poro.

4.1.3.4. Modelado de las isothermas de adsorción.

Para ajustar los datos experimentales de las isothermas de adsorción de componentes puros suele emplearse el modelo teórico propuesto por Langmuir (ecuación 4.1). Sin embargo, cuando el proceso de adsorción se desarrolla en multicapas, como es este caso, la ecuación propuesta por Langmuir no permite ajustar de forma adecuada los datos experimentales. Por ello, se han empleado las ecuaciones 4.2 y 4.3, desarrolladas respectivamente por Brunauer, Emmett y Teller (BET) y por Aranovich y Donohue (AD). Estas ecuaciones derivan de la ecuación propuesta por Langmuir, y permiten ajustar las isothermas de adsorción correspondientes al grupo L3 de la clasificación de Giles (Figura 2.3), manteniendo el sentido físico de ésta. Los ajustes obtenidos con éstas ecuaciones se muestran en las figuras 4.18, 4.19, 4.20 y 4.21.

$$q_e = \frac{q_{sat} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

$$q_e = \left(\frac{k_1 C_e}{1 + k_2 C_e} \right) \left(\frac{1}{1 - k_3 C_e} \right) \quad \text{Ecuación 4.2}$$

$$q_e = \left(\frac{k_1 C_e}{1 + k_2 C_e} \right) \left(\frac{1}{1 - k_3 C_e} \right)^\alpha \quad \text{Ecuación 4.3}$$

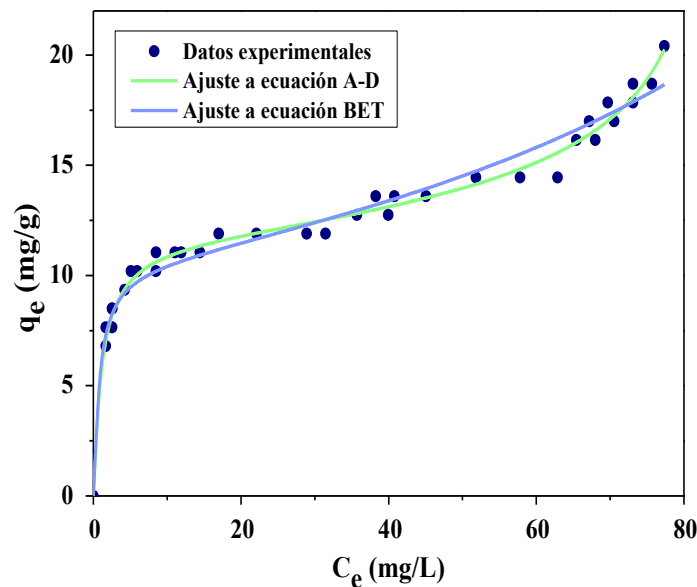


Figura 4.18. Ajuste de los datos de adsorción de azul de metileno sobre gel de sílice
T = 30°C – 65°C, ecuaciones BET y AD.

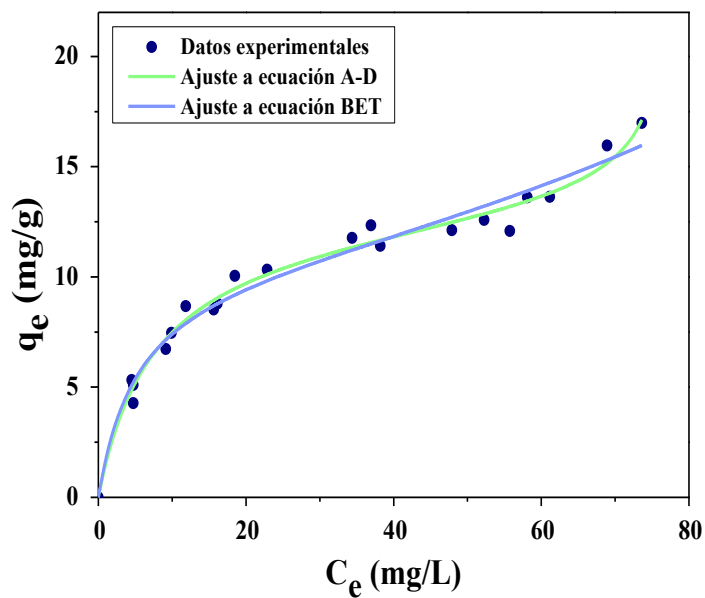


Figura 4.19. Ajuste de los datos de adsorción de azul de metileno sobre SBA-15, $T=30^{\circ}\text{C}$ ecuaciones BET y AD.

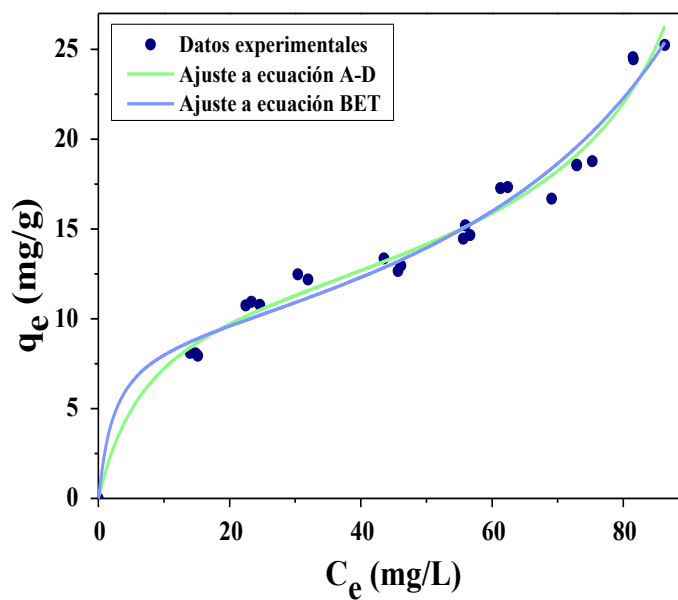


Figura 4.20. Ajuste de los datos de adsorción de azul de metileno sobre SBA-15, $T = 40^{\circ}\text{C}$, ecuaciones BET y AD.

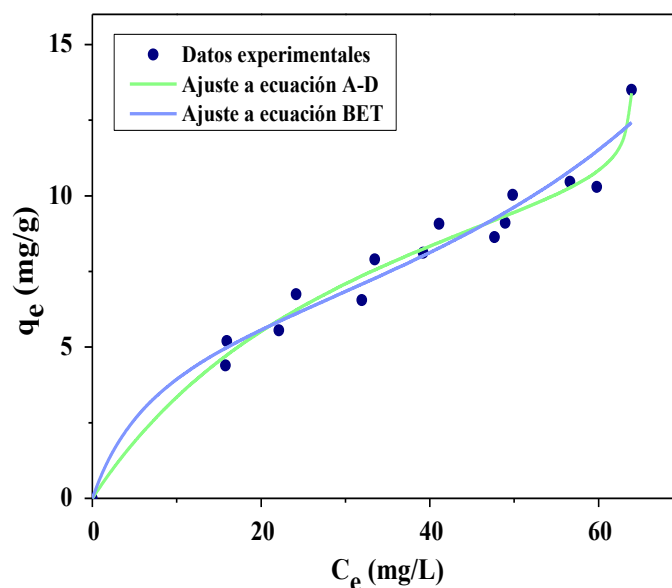


Figura 4.21. Ajuste de los datos de adsorción de azul de metileno sobre SBA-15, $T = 65^{\circ}\text{C}$, ecuaciones BET y AD.

En el ajuste de las isotermas de adsorción sobre gel de sílice, sólo se muestran los resultados obtenidos al realizar el análisis de conjunta con los datos obtenidos a todas las temperaturas estudiadas, ya que no existe dependencia de la capacidad de adsorción con la temperatura (figura 4.18) y el ajuste individual a cada una de las temperaturas de operación no llevó a diferencias significativas en los parámetros del ajuste. Por el contrario, para la adsorción sobre SBA-15 se realizaron ajustes independientes para cada temperatura (figuras 4.19, 4.20 y 4.21), ya que la temperatura sí influye en la capacidad de adsorción del material. Los resultados y parámetros obtenidos en los distintos ajustes aparecen en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros obtenidos del ajuste del equilibrio de adsorción de azul de metileno sobre gel de sílice y SBA-15 para los modelos propuestos (BET y AD).

	T (°C)	Ecuación	k_1 ($\text{mg}^{-a} \cdot \text{L}^a$)	k_2 ($\text{mg}^{-a} \cdot \text{L}^a$)	k_3 (mg/L)	α	R^2
Gel de sílice	30, 40 y 65	BET	15	1,40	0,0057	1,00	0,974
		AD	11	0,91	0,0120	0,22	0,988
SBA-15	30	BET	2,1	0,20	0,0052	1,00	0,971
		AD	1,7	0,13	0,0131	0,11	0,983
	40	BET	4,0	0,40	0,0075	1,00	0,969
		AD	1,6	0,13	0,0102	0,4	0,974
	65	BET	0,80	0,10	0,0080	1,00	0,954
		AD	0,43	0,03	0,0156	0,05	0,974

En general, ambos modelos permiten ajustar de forma adecuada los datos experimentales, siendo la ecuación de AD la que ofrece mejores resultados, especialmente a altas concentraciones e independientemente de la temperatura. Los peores ajustes fueron los obtenidos con la ecuación de BET para la adsorción sobre SBA-15 a altas temperaturas, donde el parámetro α , indicativo de la heterogeneidad de la superficie, resultó prácticamente nulo, de forma que la ecuación BET queda simplificada a la ecuación de Langmuir. En todos los casos, el parámetro k_2 presenta valores muy superiores al parámetro k_3 , indicando que la afinidad de las superficies hacia la primera capa de adsorbato adsorbido es mucho mayor que la que se establece con la segunda.

4.1.3.5. Ampliación del intervalo de concentración.

Para analizar más en profundidad y comprender mejor el proceso de adsorción del azul de metileno sobre ambos materiales, se decidió ampliar el intervalo de concentraciones estudiado, aunque estas sean mucho mayores de las que corresponderían a un “agua real”. En la figura 4.22 se puede apreciar que las isothermas de adsorción sobre ambos materiales son muy similares y se corresponden con el tipo L4 de la clasificación de Giles (figura 2.3). Por tanto, la adsorción se produce primero en monocapa y luego en multicapas, y existe una distribución exponencial de los centros de adsorción. Además, se aprecia que los resultados obtenidos para la adsorción sobre gel de sílice concuerdan con las predicciones del modelo de doble Langmuir, de forma que la capacidad máxima se aproxima a 50 mg/g al ampliar el intervalo de concentración.

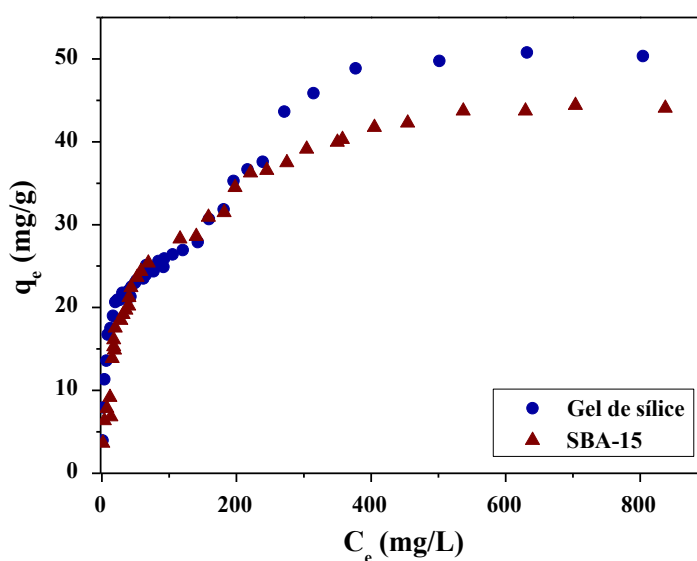


Figura 4.22. Isothermas de adsorción de azul de metileno sobre gel de sílice y SBA – 15,
 $T = 30^{\circ}\text{C}$; $C_0 = 1000 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$; $t = 24\text{h}$; $V = 2\text{mL}$

En los apartados anteriores de este estudio las isothermas de adsorción fueron ajustadas empleando los modelos de BET y AD, correspondientes a isothermas tipo L3. En este caso las isothermas presentan la forma correspondiente a las tipo L4 de la clasificación de Giles (figura 2.3), por lo que fueron ajustadas empleando la ecuación de doble Langmuir (ecuación 4.4).

$$q_e = \frac{q_{s,1}K_1C_e}{1+K_1C_e} + \frac{q_{s,2}K_2C_e}{1+K_2C_e}; \quad K_2 = \alpha \cdot C_e^\beta$$

Ecuación 4.4

Este modelo se basa en una ecuación empírica que propone que la isoterma de adsorción puede ser dividida en dos regiones, donde la primera está asociada a la adsorción en monocapa y la segunda a la adsorción en multicapa o la formación de agregados. De esta forma, considera que al aumentar la concentración de cationes de azul de metileno sobre la superficie de los adsorbentes se favorece la adsorción en multicapas o la formación de agregados como dímeros. Además, es posible que las moléculas adsorbidas se orienten para permitir la adsorción de un mayor número de moléculas por unidad de superficie de adsorbente (Gómez, 2012).

En la tabla 4.4. se muestran los resultados obtenidos al emplear esta ecuación para ajustar los datos experimentales de las isotermas de adsorción de azul de metileno sobre gel de sílice y SBA–15. En ella se aprecia, al igual que en la figuras 4.23 y 4.24, que la ecuación ajusta con precisión los datos obtenidos, y que la capacidad de adsorción en la monocapa se aproxima a la observada en etapas anteriores de este estudio donde la concentración de colorante era más baja y no se observaba claramente la adsorción en multicapas (figuras 4.14 y 4.15), especialmente en el caso del gel de sílice, que coincide con que era el adsorbente donde se apreciaba más claramente la formación de una monocapa.

Tabla 4.4. Resultados del ajuste al modelo de Langmuir modificado de las isotermas de adsorción azul de metileno sobre gel de sílice.

Material	$q_{s,1}$ (mg/g)	$q_{s,2}$ (mg/g)	K_1	α	β	R^2
Gel de sílice	25	26	0,188	$1,39 \cdot 10^{-9}$	3,76	0,996
SBA–15	34	12	0,042	$1,56 \cdot 10^{-9}$	3,68	0,988

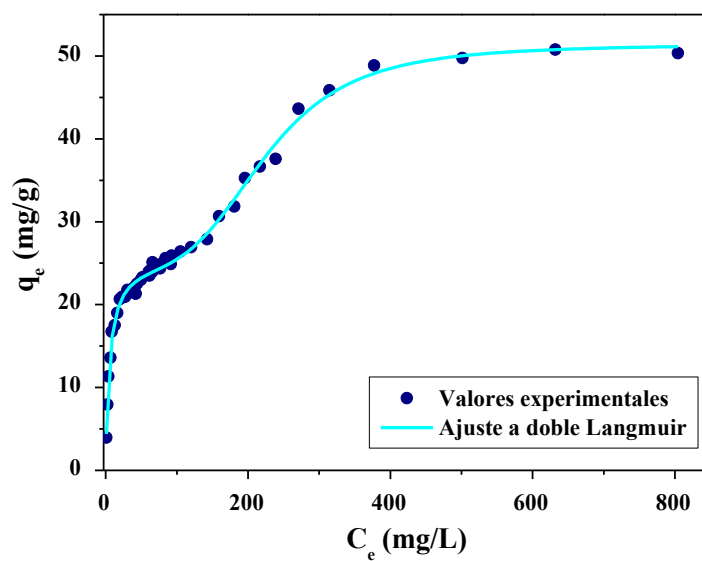


Figura 4.23. Ajuste al modelo de doble Langmuir de los datos de adsorción de azul de metileno sobre gel de sílice para la ampliación del intervalo de concentración.

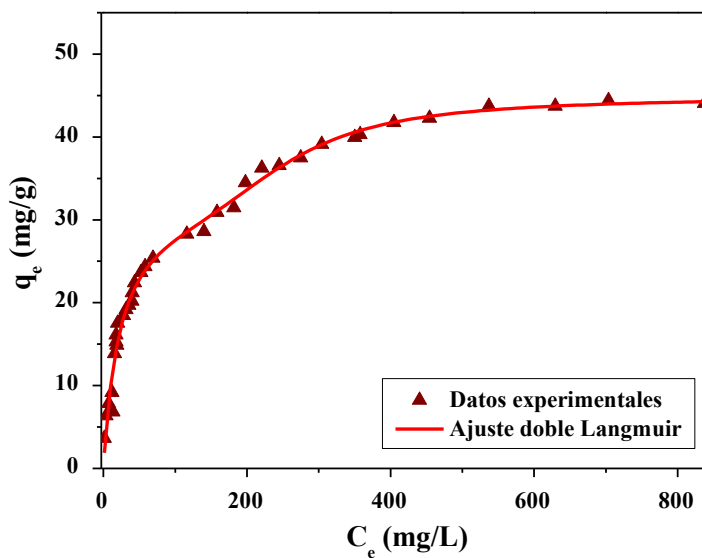


Figura 4.24. Ajuste al modelo de doble Langmuir de los datos de adsorción de azul de metileno sobre SBA-15 para la ampliación del intervalo de concentración.

4.1.3.6. Influencia de la fuerza iónica.

Para estimar la magnitud de la influencia de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción de azul de metileno sobre los materiales silíceos, se realizaron experimentos sobre gel de sílice en medios de distinta fuerza iónica, manteniendo el resto de condiciones experimentales constantes. Para variar la fuerza iónica se añadieron diferentes cantidades de sal común (NaCl) al medio. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.25, donde resulta evidente que la fuerza iónica posee una fuerte influencia y la capacidad de adsorción aumenta al aumentar la fuerza iónica hasta que se alcanza un determinado valor por encima del cuál permanece estable. Comportamientos similares fueron observados en la adsorción de colorantes sobre carbón activado (Al-Degs, 2008).

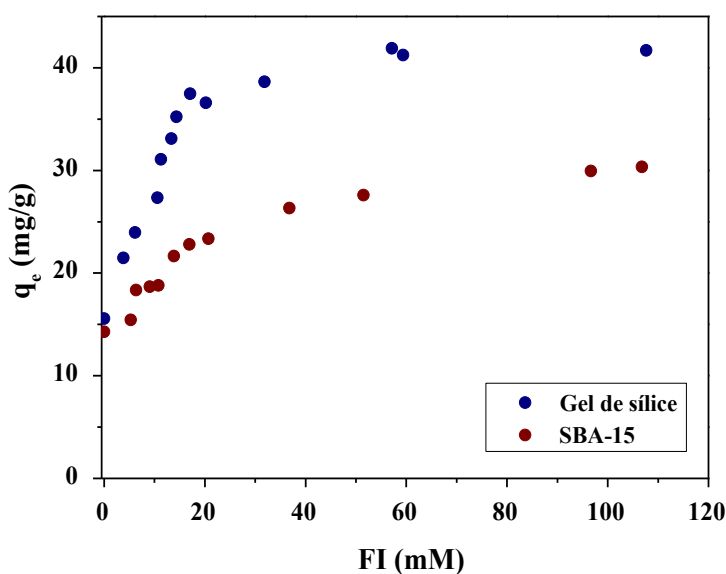


Figura 4.25. Variación de la capacidad de adsorción de azul de metileno en gel de sílice y SBA-15 con la fuerza iónica en un medio salino no tamponado,

$T = 30^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$; $C_0 = 100\text{mg/L}$; $t = 24\text{h}$; $V = 10\text{mL}$; $w = 0,015\text{ g}$.

Teóricamente, cuando se establecen fuerzas de atracción electrostática entre la superficie del adsorbente y las moléculas de adsorbato, un aumento en la fuerza iónica supone un descenso de la capacidad de adsorción (Newcombe y Drikas, 1997; German-Heins y Flury, 2000). Esto debería verificarse en el sistema estudiado, ya que las sales añadidas neutralizan la carga positiva de las moléculas de colorante y la carga negativa de la superficie del adsorbente, debilitándose así las fuerzas de atracción entre ambas. Sin embargo, como se señaló anteriormente, se observó un aumento en la capacidad de adsorción al aumentar la fuerza iónica, lo que implica que debe haber otros fenómenos implicados que influyan en la adsorción del colorante.

En el proceso de adsorción también desarrollan un papel importante las repulsiones existentes entre las moléculas adsorbidas y las que se establecen entre éstas y las moléculas de adsorbato en disolución. Ambas fuerzas se oponen a la adsorción y son especialmente importantes cuando la concentración en la superficie es elevada (Newcombe and Drikas, 1997; Deryo-Marczewska, 1993). La presencia de sales en el medio disminuye estas fuerzas, permitiendo que los cationes de azul de metileno adsorbidos sobre la superficie se sitúen más próximos, y favorece la formación de agregados de azul de metileno, como por ejemplo dímeros. Esto supone un aumento muy significativo en la cantidad de colorante adsorbida (Avena, 2001). Por ello, es común que la adsorción de colorantes se vea favorecida al aumentar la fuerza iónica (Germán-Heins y Flury, 2000; Al-Degs, 2008).

En ambos adsorbentes, la capacidad de adsorción aumenta con la fuerza iónica hasta que se alcanza un valor por encima del cuál permanece estable (figura 4.25). El motivo es que a partir dicho valor ($FI \approx 40\text{mM}$), las repulsiones entre las moléculas de azul de metileno se reducen al mínimo y las moléculas se encuentran distribuidas lo más próximas posible en la superficie del adsorbente. Por tanto, un aumento en la cantidad de sal no ocasiona un mejor acomodo de las moléculas ya adsorbidas y no favorece la adsorción de nuevas moléculas.

Para entender mejor la influencia de la fuerza iónica, se realizaron medidas del potencial zeta de ambos materiales variando la fuerza iónica y manteniendo el resto de variables constantes (temperatura, concentración, tamaño de partícula, etc). En ambos materiales al aumentar la fuerza iónica se produce una atenuación del potencial zeta sin cambios significativos en el punto isoeléctrico (figuras 4.26 y

4.27). Esta atenuación es especialmente significativa en el caso del gel de sílice, de forma que cuando la fuerza iónica es superior de 90 mM, no se alcanzan valores de potencial inferiores a -20mV (figura 4.26), mientras que en la SBA-15 fue necesario alcanzar una fuerza iónica de 260 mM (figura 4.27). Por tanto, el motivo de que la influencia de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción de azul de metileno sea mucho más significativa en el gel sílice que en la SBA-15 es porque es mayor la atenuación del potencial zeta de la superficie del adsorbente.

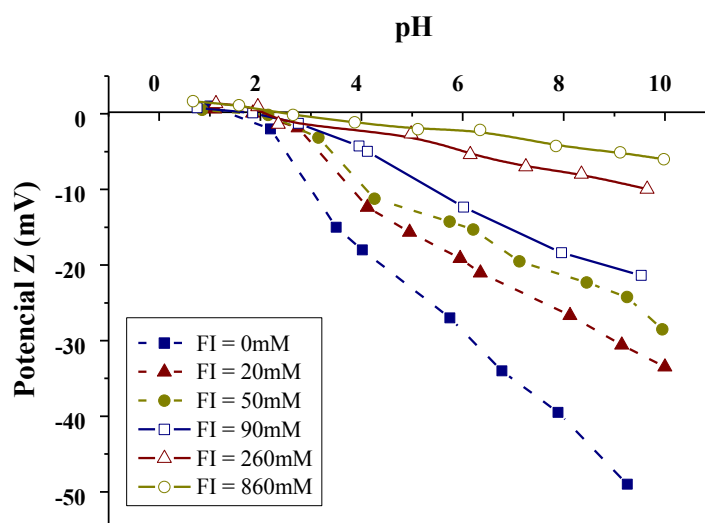


Figura 4.26. Variación de la curva de potencial zeta en el gel de sílice en función de la fuerza iónica.

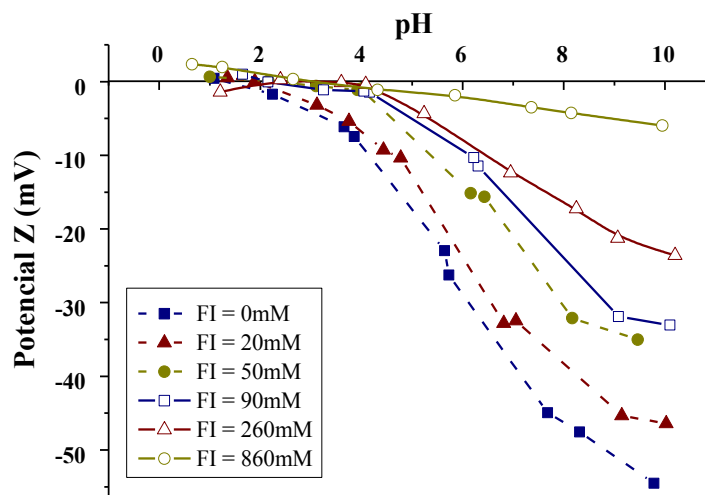


Figura 4.27. Variación de la curva potencial zeta en la SBA-15 en función de la fuerza iónica.

4.1.3.7. Adsorción a pH controlado.

Durante los procesos de adsorción de azul de metileno en ambos adsorbentes se produce una variación del pH, muy similar en ambos, de forma que el pH final dista hasta en una unidad del pH inicial (tabla 4.5). Esto es debido a que al adicionar el sólido el pH disminuye, debido a la liberación de protones de los grupos silanol del gel de sílice al entrar en contacto con la disolución, y al producirse la adsorción de azul de metileno el pH aumenta, porque éste disuelto en agua acidifica el medio ($pK_a = 12$).

Tabla 4.5. Variación del pH en función de la cantidad de gel de sílice añadida.

masa de sólido (g)	pH _{inicial}	pH _{final}
0,005	6,9	6,8
0,010	6,9	6,7
0,025	6,9	6,4
0,050	6,9	6,2
0,075	6,9	6,0
0,100	6,9	6,0
0,150	6,9	6,4
0,250	6,9	6,8
0,350	6,9	7,0

El hecho de que la variación de pH sea significativa, y en algunos caso de hasta de una unidad, unido a la dependencia entre la capacidad de adsorción y el pH (figura 4.13), hacen necesario el estudio de la adsorción a pH controlado. Puesto que interesa trabajar en condiciones próximas a la neutralidad, se ha escogido el tampón fosfato ($pK \approx 6.8$). Se prepararon disoluciones con concentración creciente de tampón y se realizaron con ellas distintos experimentos de adsorción manteniendo el resto de condiciones experimentales (concentración inicial, masa de adsorbente, temperatura, etc.). Midiendo la variación de pH se determinó que el tampón de mínima concentración requerido para mantenerlo constante corresponde con una fuerza iónica de 50mM, pues a menores concentraciones existe una variación significativa del pH (figura 4.28).

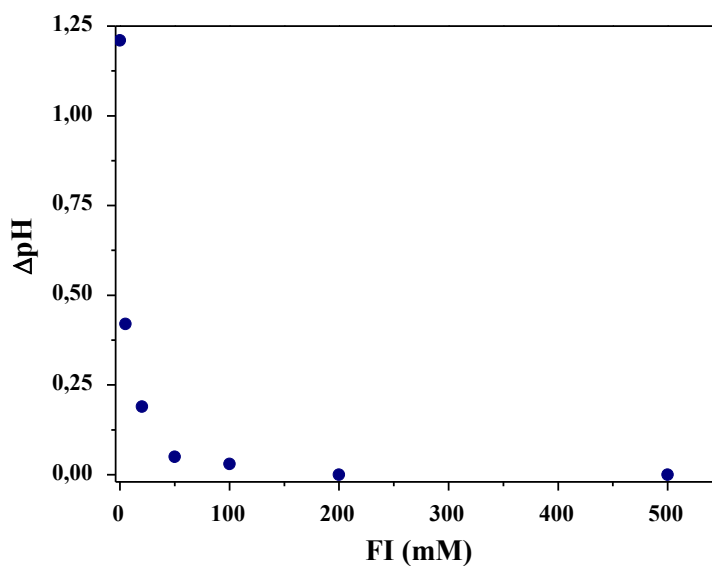


Figura 4.28. Variación de pH en la adsorción de azul de metileno sobre gel de sílice en función de la fuerza iónica del tampón empleado, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$, $V = 10\text{mL}$; $w = 0,05\text{g}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $t = 24\text{h}$; $C_0 = 400\text{mg/L}$.

Una vez concluidos estos estudios previos, se procedió a la obtención de las isotermas de adsorción a pH controlado (figura 4.29 y figura 4.30). Se decidió trabajar con una fuerza iónica de 85mM porque permite mantener el pH estable para todos los puntos de la isoterma (figura 4.27) y es un valor moderado. Además, para poder comparar con sistemas no tamponados, se llevaron a cabo isotermas de adsorción en idénticas condiciones para medios salinos (añadiendo NaCl) y medios sin presencia de sales.

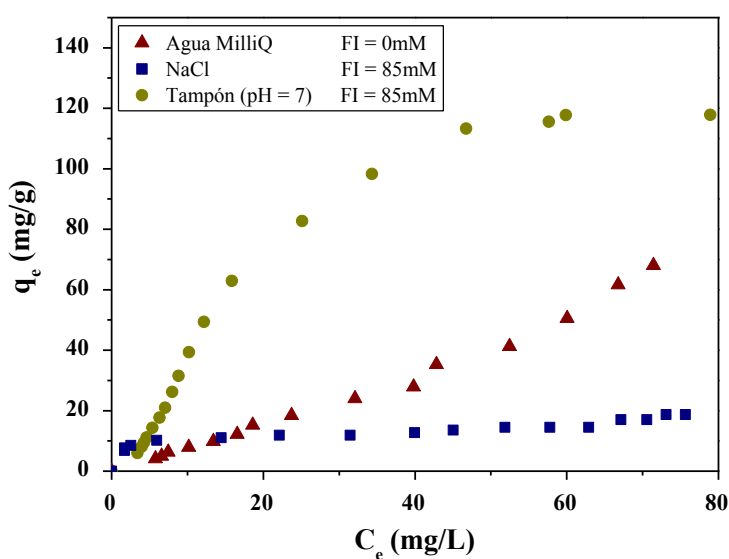


Figura 4.29. Isotermas de adsorción a 30°C de azul de metileno sobre gel de sílice en agua, en tampón de $\text{pH} = 7$ ($\text{FI} = 85\text{mM}$) y en medio salino ($\text{FI} = 85\text{mM}$), $C_0 = 100\text{mg/L}$, $t = 24\text{h}$.

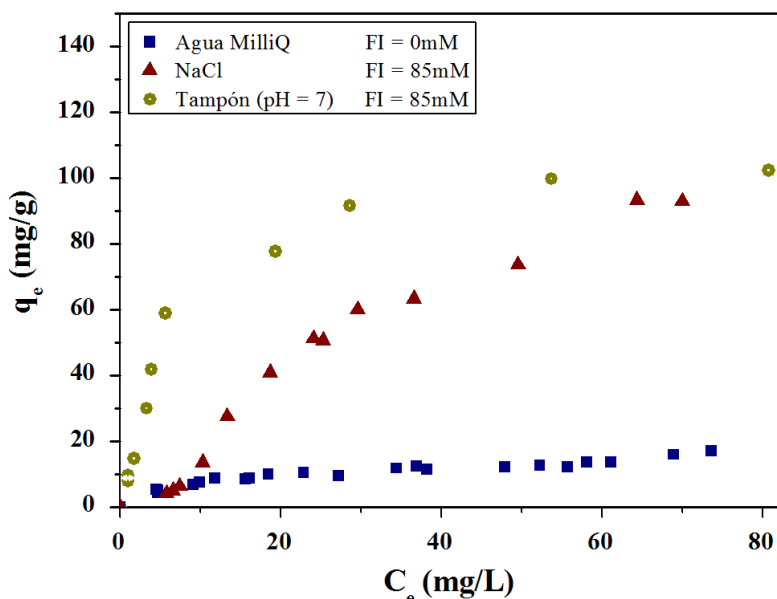


Figura 4.30. Isotermas de adsorción a 30°C de azul de metileno sobre SBA-15 en agua, en tampón de pH = 7 (FI = 85mM) y en medio salino (FI = 85mM), $C_0 = 100\text{mg/L}$, $t = 24\text{h}$.

Como consecuencia de la disminución de las repulsiones entre las moléculas de azul de metileno, al trabajar en medio tamponado o salino se produce un aumento muy significativo de la capacidad de adsorción de azul de metileno sobre ambos materiales (figuras 4.29 y 4.30). De esta forma, en el gel de sílice la capacidad de adsorción en medio tamponado llega a ser hasta seis veces superior a la obtenida en agua MilliQ ($q_e \approx 120\text{mg/g}$ frente a $q_e \approx 20\text{ mg/g}$) mientras que en la SBA-15 resulta cinco veces mayor ($q_e \approx 100\text{mg/g}$ frente a $q_e \approx 20\text{ mg/g}$).

En la adsorción sobre gel de sílice la capacidad de adsorción fue siempre superior en medio tamponado que en medio salino, mientras que en la SBA - 15 la capacidad de adsorción es similar en ambos medios cuando la concentración de colorante es elevada ($C_e > 60\text{mg/L}$). El hecho de que en gran parte de los experimentos se haya obtenido una mayor capacidad en medio tamponado es debido a que la adición de NaCl al medio no influye en el pH del mismo y este evoluciona libremente durante el proceso de adsorción. De esta forma, el pH final es menor que el pH inicial, lo que desfavorece la adsorción de azul de metileno (figura 4.13). Sin embargo, cuando se añade el tampón al medio se controla que el pH se mantenga en 7, donde es mayor la carga electrostática negativa de la superficie del adsorbente (figura 4.9). Por tanto, en un medio tamponado es lógico que la capacidad de adsorción sea superior ya que son más fuertes las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato.

A pesar de que la capacidad de adsorción de la SBA-15 y el gel de sílice es muy similar en el caso de trabajar en un medio sin fuerza iónica añadida (figuras 4.15 y 4.16), cuando se trabaja en medio salino o tamponado el comportamiento es distinto. En medio tamponado la capacidad de adsorción es superior para el gel de sílice, de forma que para concentraciones mayores de 50mg/L se alcanzó una capacidad de 120 mg/g, mientras que en el caso de la SBA-15 la capacidad fue de 100mg/g. En medio salino la capacidad de adsorción es mayor en el caso de SBA-15, de forma que para una concentración de 50mg/L la capacidad en la SBA-15 es casi el doble que en el gel de sílice. Esto es debido a que la variación del pH en la SBA-15 tiene un efecto menos importante en el potencial zeta (figura 4.11) y, por tanto, también tiene menos influencia en la capacidad de adsorción (figura 4.13).

Las isothermas de adsorción en medio tamponado y en medio salino se corresponden con el modelo S2 de la clasificación de Giles (figura 2.3). En el caso de las isothermas tipo S la curvatura inicial indica que cuanto mayor es la cantidad de moléculas adsorbidas más favorecida está la adsorción de otras. Este comportamiento aparece cuando se verifican tres condiciones: la molécula adsorbida es monofuncional, la atracción intermolecular con el adsorbente es moderada y existe una competición por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o con otras especies presentes en el medio. Esto es común cuando se lleva a cabo la adsorción de varias especies iónicas en disolventes polares como el agua, especialmente en adsorbentes con grupos fuertemente polarizados como los grupos silanol. En este caso, son los cationes sodio de las sales añadidas al medio (NaCl o $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$) los que compiten por los centros de adsorción con los cationes de azul de metileno.

La fuerte pendiente que existe al inicio de la isoterma de adsorción es debida a que está favorecida la asociación de varias moléculas de adsorbato en la superficie frente a la adsorción de moléculas aisladas, porque la unión de otras moléculas de adsorbato a las moléculas ya adsorbidas contribuye a su estabilidad sobre la superficie. De esta forma, cuando hay pocas moléculas adsorbidas está poco favorecida la adsorción de azul de metileno como consecuencia de la competencia con los otros cationes que hay en el medio (Na^+). La curvatura inicial tipo S es más acentuada en el caso de trabajar en medio salino porque la concentración de cationes Na^+ es mayor que al trabajar en medio tamponado para una misma fuerza iónica (85mM). Además, es mayor en el caso del gel de sílice porque al ser mayor la superficie disponible en la SBA-15 es menor la competencia por los sitios de adsorción.

A partir del estudio de la adsorción a pH controlado, se deduce que lo más interesante en el ámbito industrial es trabajar con medios tamponados. Sin embargo, esto supone un coste añadido para el proceso debido al consumo de las sales necesarias para trabajar en medio tamponado, que resulta especialmente significativo si se trabaja con un adsorbente comercial de bajo coste como es el gel de sílice. Además, se complica la regeneración del adsorbente, puesto que ya no es posible llevarla a cabo mediante variaciones en el pH del medio. Por ello, lo más interesante sería emplear medios salinos no tamponados. Además, es común que las aguas residuales ya tengan una fuerza iónica significativa, por lo que no sería necesaria la adicción de sales.

Si se comparan ambos adsorbentes, está claro que el más adecuado para la adsorción de azul de metileno es el gel de sílice, ya que ambos presentan capacidades de adsorción similares y el coste de él es mucho menor que el de la SBA-15. Por dicho motivo, se realizó un análisis más en profundidad de este adsorbente, estudiando la desorción por variación de pH y la influencia del tamaño de poro y el tamaño de partícula.

4.1.3.8. Desorción por variación de pH.

Con objeto de explorar el proceso de regeneración del adsorbente se han llevado a cabo experimentos de desorción por variación del pH, ya que la capacidad de adsorción de azul de metileno sobre gel de sílice decrece fuertemente al trabajar a pH ácido (figura 4.13). Primero se adsorbe azul de metileno sobre el gel de sílice, después se centrifugan y filtran las muestras para separar el sólido, y por último se añade al sólido HCl diluido ($\text{pH} \approx 2$). El volumen de disolución en la adsorción (20mL) fue el doble que el empleado en la desorción (10mL). Se ha trabajado con distintas masas de adsorbente, alcanzándose distintos porcentajes de desorción (tabla 4.6). En ningún caso se alcanzó una concentración tras desorción (C_{final}) superior a la previa a la adsorción ($C_0 = 200 \text{ mg/L}$). Por tanto, no es posible emplear la regeneración para concentrar la carga contaminante de colorantes en el efluente y facilitar la aplicación posterior de técnicas destructivas. Además, los porcentajes de desorción son siempre inferiores al 60%, lo que confirma la escasa eficacia de la desorción.

Tabla 4.6. Resultados obtenidos en la desorción de azul de metileno en gel de sílice **$C_0 = 200 \text{ mg/L}$; $T = 30^\circ\text{C}$, $t = 2\text{h}$, $V_{\text{ads}} = 20 \text{ mL}$, $V_{\text{des}} = 10 \text{ mL}$, $\text{pH} = 2$.**

q_{inicial} (mg/g)	q_{final} (mg/g)	C_{final} (mg/L)	% Desorción
22,8	9,70	77,9	57
18,2	11,4	84,0	37
14,8	10,2	91,9	31
12,2	8,65	95,1	29
8,32	5,62	95,2	32
7,18	5,06	95,9	30

4.1.3.9. Influencia del tamaño de partícula y diámetro de poro.

Los resultados anteriormente presentados se corresponden con un gel de sílice en concreto, suministrado por Fluka, con un tamaño de poro medio de 60 \AA y una tamaño de partícula entre $60 \text{ }\mu\text{m}$ y $200 \text{ }\mu\text{m}$. Sin embargo, estas dos variables puede tener una influencia muy significativa en el proceso de adsorción, no sólo en la difusión del colorante en el interior de los poros (cinética), sino también en la capacidad de adsorción en el equilibrio (isoterma). Por ello, se emplearon distintos tipos de gel de sílice suministrados por Sigma–Aldrich para así conocer la influencia de ambos parámetros sobre la adsorción de colorantes.

En primer lugar, se llevó a cabo el estudio de la cinética de adsorción de azul de metileno sobre muestras de gel de sílice de distinto tamaño de poro (30 \AA , 40 \AA , 60 \AA , 100 \AA y 150 \AA), con el mismo tamaño de partícula ($150 - 250 \text{ }\mu\text{m}$). En todas ellas el proceso de adsorción fue muy rápido y el tiempo de equilibrio fue menor de 4 horas (figura 4.31). El motivo es que el diámetro de poro del adsorbente en todos los casos es significativamente mayor que el tamaño de las moléculas de azul de metileno ($14,3 \times 0,61 \times 0,40 \text{ \AA}$), por lo que apenas existen limitaciones al transporte interno. Los resultados obtenidos también parecen indicar que la capacidad de adsorción aumenta al emplear gel de sílice de mayor tamaño de poro (100 \AA y 150 \AA).

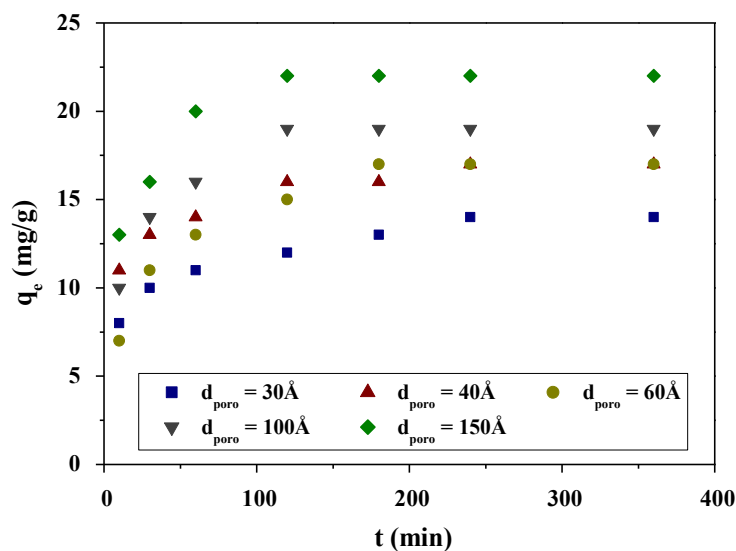


Figura 4.31. Cinética de adsorción del azul de metileno sobre gel de sílice con distinto tamaño poro: $C_0 = 100 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_0 = 7$; $w = 0,01\text{g}$; $V = 10\text{mL}$; $T = 30^\circ\text{C}$

A continuación, se obtuvieron las isotermas de adsorción a 30°C para las distintas muestras del gel de sílice, que se muestran en la figura 4.32.

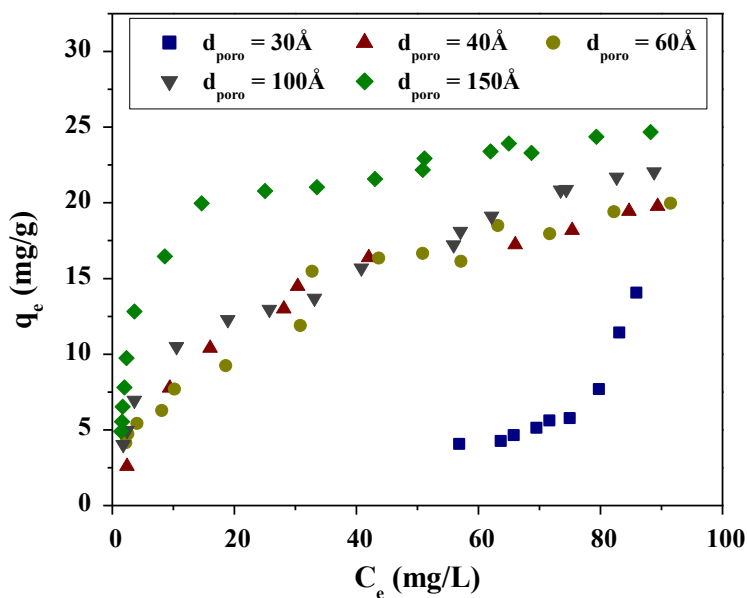


Figura 4.32. Isotermas de adsorción de azul de metileno sobre el gel de sílice de distintos tamaños medios de poro: $C_0 = 100 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_0 = 7$; $t = 24 \text{ h}$; $V = 10\text{mL}$; $T = 30^\circ\text{C}$.

Al observar las isothermas de adsorción de azul de metileno sobre muestras de gel de sílice de distintos tamaño de poro medio se aprecia que la capacidad de adsorción aumenta ligeramente al hacerlo el tamaño de poro del gel de sílice. El motivo es que la presencia de poros de gran tamaño favorece la adsorción del azul de metileno en multicapa, incrementándose la cantidad de moléculas adsorbidas sobre la superficie. Además, las muestras de mayor tamaño de poro presentan un mayor volumen de poro (tabla 4.7), lo que contribuye a aumentar su capacidad de adsorción de azul de metileno.

Tabla 4.7. Propiedades texturales de muestras de gel de sílice con distinto tamaño de poro obtenidas por medio de isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno.

$d_{\text{poro,teórico}}$ (Å)	$S_{\text{específica}}$ (m ² /g)	V_{poros} (cm ³ /g)	$d_{\text{poro,medio}}$ (Å)
30	501	0,35	31
40	516	0,64	50
60	447	0,84	67
100	349	0,99	113
150	278	1,10	158

Resulta especialmente llamativo el caso del gel de sílice de tamaño de poro medio de 30 Å, puesto que la capacidad de adsorción es mucho más baja que en el resto de las muestras de gel de sílice. Al analizar la distribución de tamaño de poro de esta muestra se observó que gran parte de sus poros tienen un tamaño por debajo de 30 Å (figura 4.33), que no permite la entrada de dímeros de azul de metileno. Por tanto, la baja capacidad de adsorción de este gel de sílice se debe a este impedimento estérico, que hace que los dímeros de azul de metileno puedan taponar la entrada a los poros del gel de sílice al adsorberse, de forma que gran parte de la superficie específica del adsorbente no estaría accesible y no podría ser aprovechada.

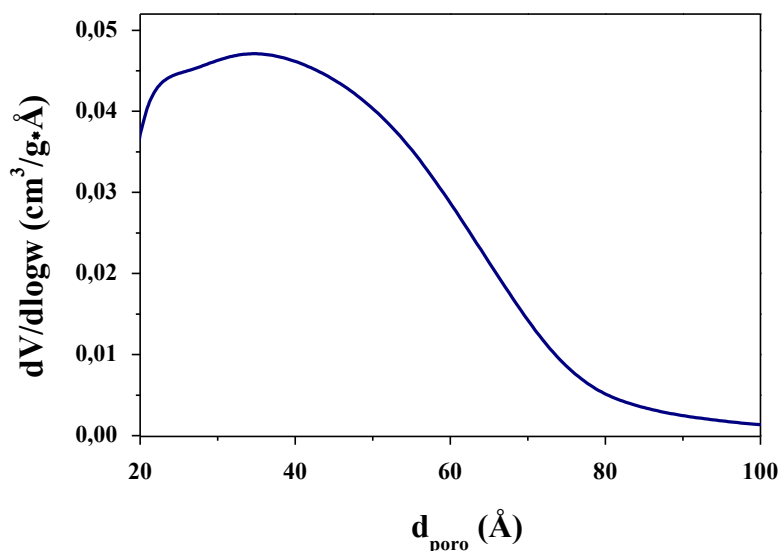


Figura 4.33. Distribución de diámetro de poro para el gel de sílice de 30 Å.

Para el estudio de la influencia del tamaño de partícula se emplearon muestras de gel de sílice del mismo tamaño de poro (150 Å) pero distinto tamaño de partícula: desde 35 µm hasta 500 µm. Al estudiar la cinética de la adsorción de azul de metileno sobre estas muestras, no se observaron diferencias significativas entre las distintas muestras ni en la capacidad de adsorción ($q_e \approx 22$ mg/g) ni en el tiempo de equilibrio ($t_e \approx 1$ h). Del mismo modo, al analizar las isothermas de adsorción se apreció que el tamaño de partícula no tiene una influencia significativa, por lo que todas las isothermas presentan la misma forma (L2) y capacidades de adsorción (figura 4.34). Esto es debido a que las características texturales de todas las muestras son muy similares (tabla 4.8), especialmente en lo que respecta a la superficie específica y el volumen de poros.

Tabla 4.8. Propiedades texturales de muestras de gel de sílice con distinto tamaño de partícula y mismo tamaño de poro medio (150 Å), obtenidas por medio de isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno.

Tamaño partícula (µm)	S _{específica} (cm ² /g)	V _{poros} (cm ³ /g)	d _{poro, medio} (Å)
35 – 75	259	1,13	168
75 – 150	285	1,06	144
150 – 250	278	1,10	158
250 – 500	268	1,09	154

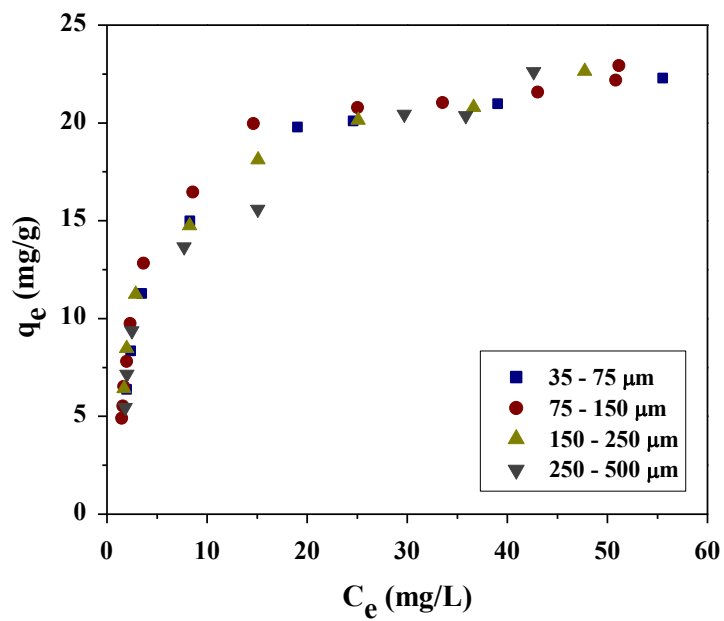
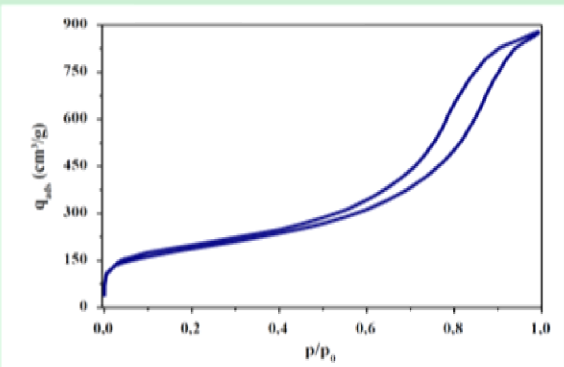


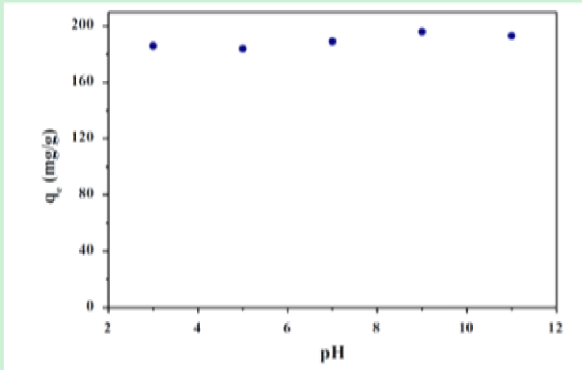
Figura 4.34. Equilibrio de adsorción de azul de metileno sobre el gel de sílice de distintos tamaños de partícula y diámetro de poro medio de 150Å; $C_0 = 100$ mg/L, $\text{pH}_0 = 7$, $t = 24$ h, $V = 10$ mL, $T = 30^\circ\text{C}$.

MATERIALES CARBONOSOS

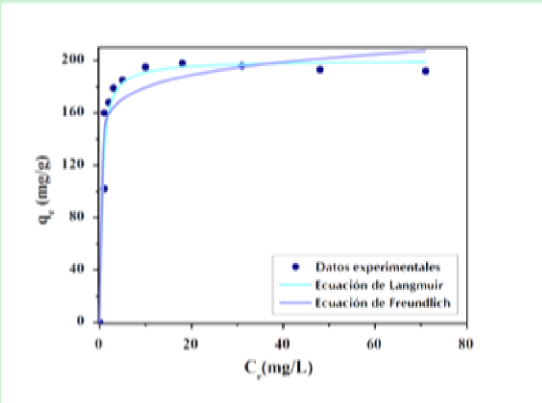
CARACTERIZACIÓN



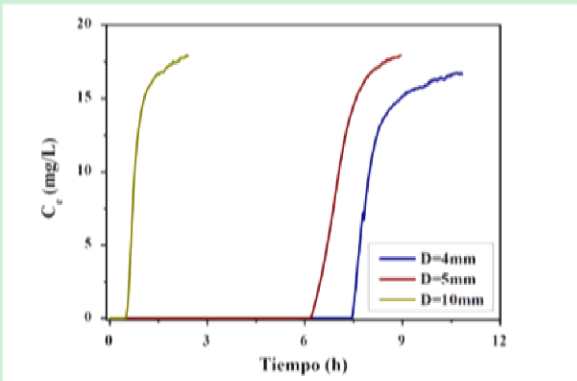
INFLUENCIA pH



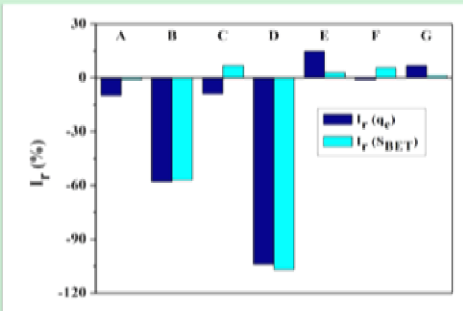
DISCONTINUO



CONTINUO



OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS



A: temperatura carbonización. B: relación másica sacarosa/sílice.
C: tiempo de carbonización. D: número de etapas de impregnación.
E: tamaño de partícula. F y G: factores fantasma.

DMC	Relación másica sacarosa/sílice	T _{carb} (°C)	t _{carb} (min)	S _{BET} (m ² /g)	q _e (mg/g)	q _e (mg/m ²)
ÓPTIMO	1	600	60	1050	295	0,28

4.2. MATERIALES CARBONOSOS.

En apartados anteriores se ha señalado que el objetivo principal del presente trabajo es la síntesis de materiales mesoporosos para el tratamiento de aguas residuales coloreadas mediante procesos de adsorción. En concreto, los materiales carbonosos presentan un altísimo potencial para la eliminación de contaminantes por adsorción, debido a su elevada capacidad de adsorción y gran versatilidad. La variedad de materiales de esta naturaleza es muy amplia, debido a que el átomo de carbono es capaz de presentar diferentes hibridaciones y por ello una gran variedad de configuraciones.

Los materiales de síntesis suponen un coste más elevado que los materiales carbonosos basados en precursores naturales; sin embargo, en estos materiales es posible acondicionar la síntesis para que presenten unas propiedades concretas. Existen fundamentalmente dos tipos de materiales carbonosos mesoporosos de síntesis: los geles de carbón (xerogeles, aerogeles y criogeles) y los carbones obtenidos como réplica de un material plantilla inorgánico. En este trabajo la síntesis de los carbones mesoporosos se llevó a cabo mediante el uso de una plantilla silíceo, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.2.2 (síntesis de carbones mesoporosos) y que se desarrolla en tres pasos (Ryoo, 2001): la infiltración de sacarosa en el interior de los poros de un material silíceo, su carbonización a alta temperatura y atmósfera inerte, y la eliminación de la plantilla mediante ácido fluorhídrico.

4.2.1. Síntesis del carbón mesoporoso de referencia: MCSG60.

La síntesis del carbón mesoporoso de referencia se llevó a cabo partiendo de una plantilla de gel de sílice comercial: Silica Gel 60 de Fluka, el mismo que fue empleado en los experimentos de adsorción de azul de metileno sobre materiales silíceos. A partir de esta plantilla, y empleando sacarosa como precursor de carbono, se obtuvo el material de referencia denominado MCSG60, cuyas características texturales aparecen en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Características texturales del carbón mesoporoso MCSG60.

S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	$d_{p,med}$ (Å)	$d_{p,distrib}$ (Å)
650	1,35	81,5	50 – 150

Al estudiar la isoterma de adsorción–desorción de N₂ se observa la forma típica de la isoterma tipo IV de la clasificación de la IUPAC, con el ciclo de histéresis característico de la condensación capilar dentro de los mesoporos (figura 4.35). La gran curvatura del tramo comprendido entre $p/p_0 = 0,60$ – $0,95$ es indicativa de una distribución relativamente estrecha de tamaño de poros centrada en el intervalo de los mesoporos. Así lo confirma la distribución de tamaño de poros obtenida al aplicar el modelo BJH con la corrección KJS a la rama de desorción (figura 4.36), donde se aprecia un máximo en 100 Å. Por tanto, la mayor parte de los poros del material presentan un tamaño adecuado para la adsorción de colorantes y serán escasas las limitaciones a su difusión interna en este adsorbente.

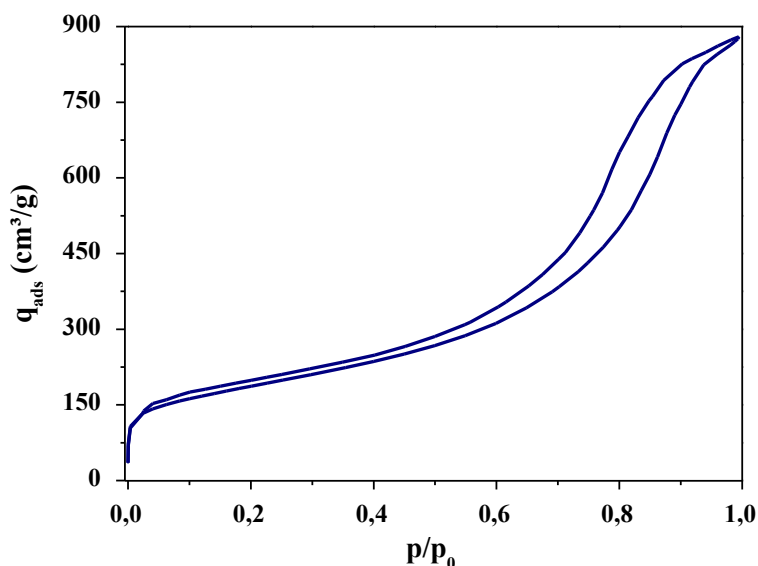


Figura 4.35. Isotermas de adsorción – desorción de N₂ (a 77K) para MCSG60.

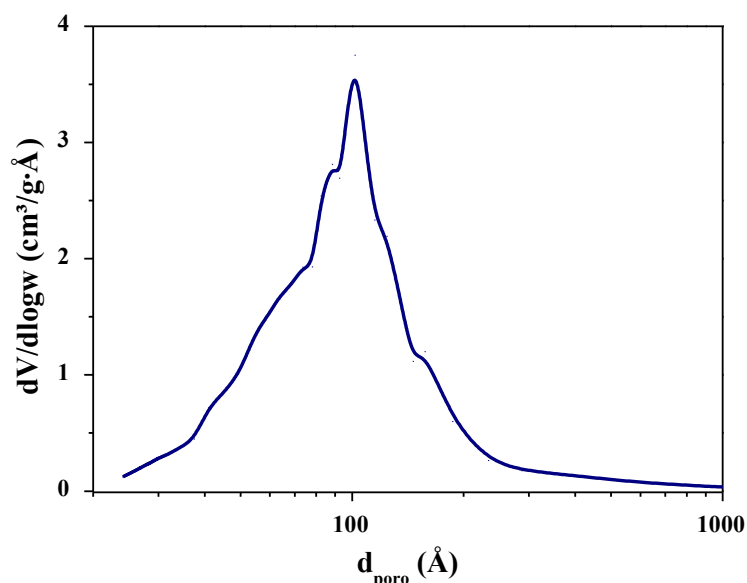


Figura 4.36. Distribución de tamaño de poro (método BJH – KJS) obtenida para MCSG60.

La superficie del material fue caracterizada mediante espectroscopia de infrarrojos para identificar los distintos grupos funcionales. Los resultados de estos análisis se muestran en la figura 4.37 y la explicación de los mismos en la tabla 4.10. El análisis ha permitido identificar los grupos funcionales más importantes de la superficie del carbón: anillos aromáticos y quinonas, alcoholes, grupos carboxilo y ácido carboxílicos, cetonas y grupos hidroxilo (Wang, 2008). Los picos de mayor entidad que se observan en la figura son los correspondientes a 1630cm^{-1} y 3400cm^{-1} . El primero está asociado a la presencia de anillos aromáticos y dobles enlaces, mientras que el segundo está relacionado con los grupos hidroxilo. Es importante también destacar que el gran tamaño de este pico está justificado por la humedad presente en la muestra de carbón, que es superior al 10% (dato obtenido a partir del análisis por termogravimetría en atmósfera inerte de la muestra). Entre el resto de los picos se aprecian varios picos correspondientes con enlaces C–O en distintos grupos ($\text{R–COOR}'$, ROR' , ROH), como consecuencia de la fuerte presencia de grupos oxigenados en la material. El resto de picos se corresponden a enlaces C–H.

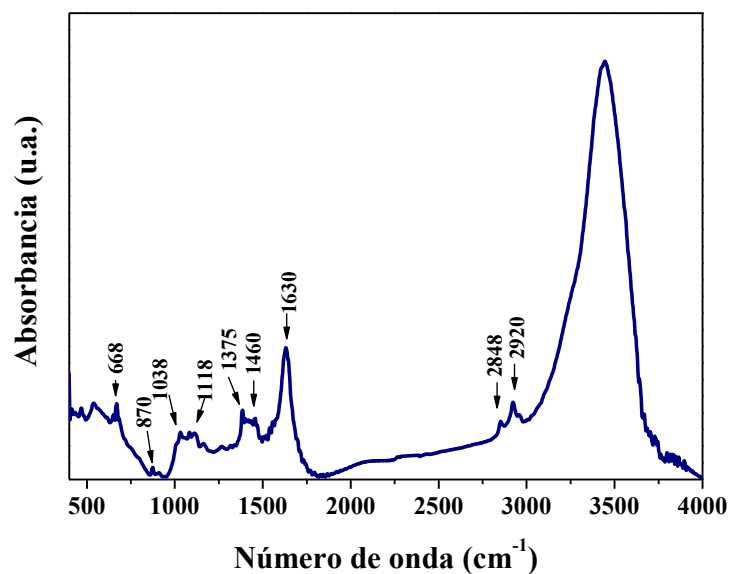


Figura 4.37. Resultados del análisis FTIR del carbón MCSG60.

Tabla 4.10. Análisis de los picos característicos del FTIR del carbón MCSG60.

Número de onda (cm ⁻¹)	Interpretación del pico	Fuente
668	Doblamiento fuera de plano del enlace C–OH	(Oh, 2005)
870	Átomo de hidrógeno libre en los anillos aromáticos	(Grzyb, 2010)
1038	Alargamiento del enlace C–O en alcoholes	(Grzyb, 2010)
1118	Distorsiones del enlace C–O en grupos R–COOR' y en grupos ROR', plegamientos del enlace O–H en grupos R–C	(Hu, 2011; Park, 2006; Shamsijazeyi, 2010)
1375	Deformación del enlace C–H	(Park, 1997)
1460	Alargamiento C–O en grupos R–COOH, enlace C=C en aromáticos o quinonas, distorsiones enlace C=C	(Grzyb, 2010; Hu, 2011; Shamsijazeyi, 2010)
1630	Deformaciones asimétricas del enlace C=O	(Grzyb, 2010)
2848, 2920	Deformaciones del enlace C–H en grupos alifáticos	(Grzyb, 2010)
3400	Grupos hidroxilos, agua quimisorbida	(Hu, 2011)

Al estudiar la superficie del material mediante microscopía electrónica de barrido se observó que la distribución de partículas es totalmente heterogénea, tanto en tamaño como en forma (figura 4.38). Cabe destacar que la mayor parte de las partículas son fragmentos que aparecen tras la fractura del material durante el acondicionamiento de tamaño de partícula que se lleva a cabo antes de introducir el material en el reactor de carbonización. Sobre la superficie de estos fragmentos aparecen pequeñas esferas de carbón (figura 4.39), formadas en etapas posteriores del proceso de síntesis. Además, cabe destacar que en algunas partículas son estas esferas de carbón el componente dominante, tal y como puede apreciarse en la figura 4.40.

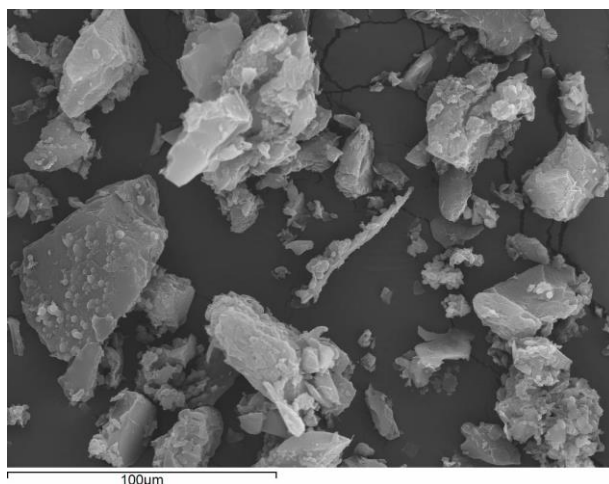


Figura 4.38. Imagen de microscopía electrónica de barrida del aspecto general de la muestra del carbón MCSG60 sintetizada.

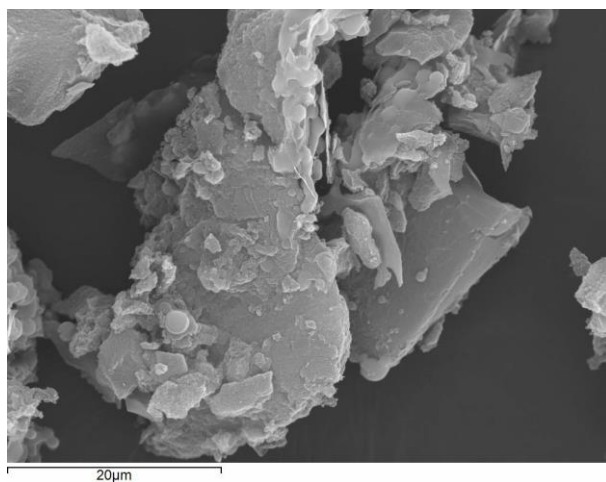


Figura 4.39. Imagen de microscopía electrónica de barrida del aspecto de una partícula de la muestra de MCSG60 sintetizada.

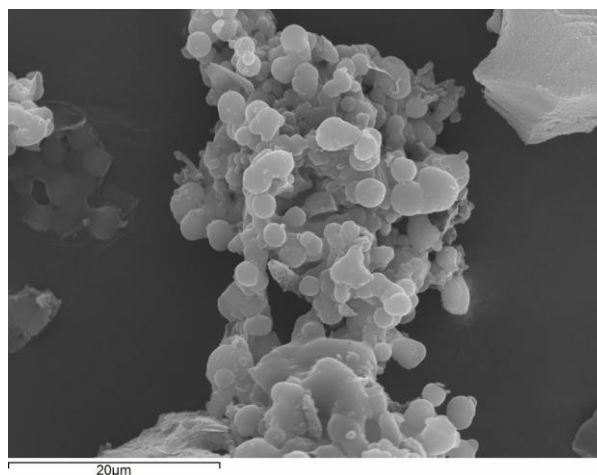


Figura 4.40. Imagen de microscopía electrónica de barrida de las esferas de carbón formadas sobre la superficie de una partícula de la muestra de MCSG60 sintetizada.

4.2.2. Adsorción de azul de metileno sobre MCSG60 en discontinuo.

En los materiales carbonosos se llevaron a cabo experimentos similares a los realizados con los materiales silíceos para determinar su potencial como adsorbente para el tratamiento de efluentes coloreados. En primer lugar, y de forma análoga al estudio realizado con materiales silíceos, se realizaron experimentos de adsorción en discontinuo del colorante modelo escogido: azul de metileno. En estos experimentos se estudió la influencia del pH, la cinética del proceso, la isoterma a temperatura ambiente y la influencia de la fuerza iónica. Los resultados obtenidos en los experimentos en discontinuo llevaron a considerar el material como un adsorbente con mucho potencial para la retención de colorantes, por lo que después se llevaron a cabo estudios de adsorción en lecho fijo para analizar la posible aplicación de este proceso al tratamiento de efluentes coloreados en continuo. Los resultados obtenidos en los diferentes experimentos se muestran y discuten a continuación en este apartado de la memoria.

4.2.2.1. Cinética.

En este apartado se analizan los resultados obtenidos en los estudios de adsorción del azul de metileno sobre el carbón mesoporoso MCSG60 a distintos tiempos de operación. Con este estudio cinético se busca determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y la evolución de la velocidad de adsorción con el tiempo.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.41 y demuestran que se trata de un proceso excepcionalmente rápido, donde el equilibrio se alcanza en menos de 30 minutos. Esto es debido a que el adsorbente es fundamentalmente un material mesoporoso y macroporoso, con una distribución de tamaño relativamente estrecha y centrada en 100\AA (figura 4.36). De esta forma, casi todos los poros del material tienen un diámetro mucho mayor (entre 4 y 10 veces más) que el tamaño de la molécula de azul de metileno ($14,3 \times 0,61 \times 0,40 \text{\AA}$), y las limitaciones a la difusión interna del colorante en los poros del material son escasas. El experimento se mantuvo durante un tiempo de control de 24 horas para comprobar que no había cambios significativos en la adsorción del colorante, verificándose que un tiempo de operación de 30 minutos es suficiente para que se alcancen condiciones de equilibrio ($q_e = 190 \pm 1 \text{ mg/g}$).

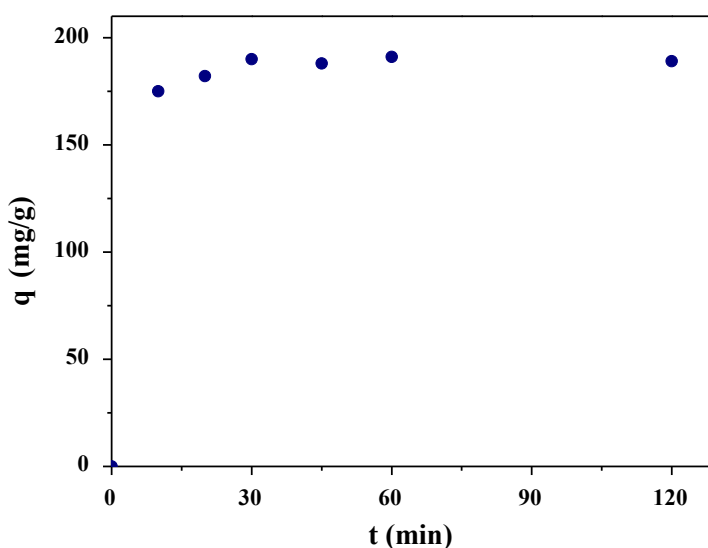


Figura 4.41. Cinética de adsorción de azul de metileno sobre MCSG60

$C_0 = 200 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 7$; $T \approx 20^\circ\text{C}$; $w = 0.01\text{g}$; $V = 15\text{mL}$

4.2.2.2. Influencia del pH.

Una vez determinado el tiempo de equilibrio para el sistema es necesario analizar la influencia de las variables de operación y en este sentido ya quedó patente en el estudio de la adsorción sobre materiales silíceos que el pH es una variable que puede resultar crucial en la eliminación de azul de metileno (figura 4.12). Los valores de pH que se han escogido para realizar el estudio de esta variable en la adsorción de azul de metileno sobre el carbón mesoporoso de referencia son los mismos: 3, 5, 7, 9 y 11. Sobre disoluciones de azul de metileno ajustadas a dicho pH inicial se añadió el carbón sintetizado y se observó que el pH final era muy inferior al pH inicial, excepto cuando se trabajó con pH = 3 (tabla 4.11).

Tabla 4.11. Valores de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ y pH_{final} en la adsorción de azul de metileno sobre MCSG60 a distintos valor de $\text{pH}_{\text{inicial}}$.

pH inicial	pH final
3,0	3,0
5,0	4,3
7,0	6,2
9,0	7,6
11,0	10,0

Para comprender el motivo de esta gran discrepancia entre el pH inicial y el pH final, se midió la variación en el pH de agua desionizada ($\text{pH} = 6,9$) al añadir distintas masas de adsorbente ($0 - 2 \text{ g/L}$), dejando la suspensión en agitación durante 24 horas. De esta forma, es posible valorar si es debida a la adición del adsorbente al medio o al proceso de adsorción del colorante. El resultado fue que el pH decreció en todos los casos y lo hizo de forma más acusada cuanto mayor era la cantidad de adsorbente añadido (figura 4.42). Por tanto, es evidente que la adición de carbón mesoporoso al medio provoca una gran variación en el pH y es la responsable de la discrepancia entre el pH inicial y el pH final en los experimentos de adsorción de azul de metileno. Además, se apreció una tendencia asintótica hacia $\text{pH} = 3,6$, lo que explica porque disminuyó el pH en todos los experimentos de adsorción excepto a $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$.

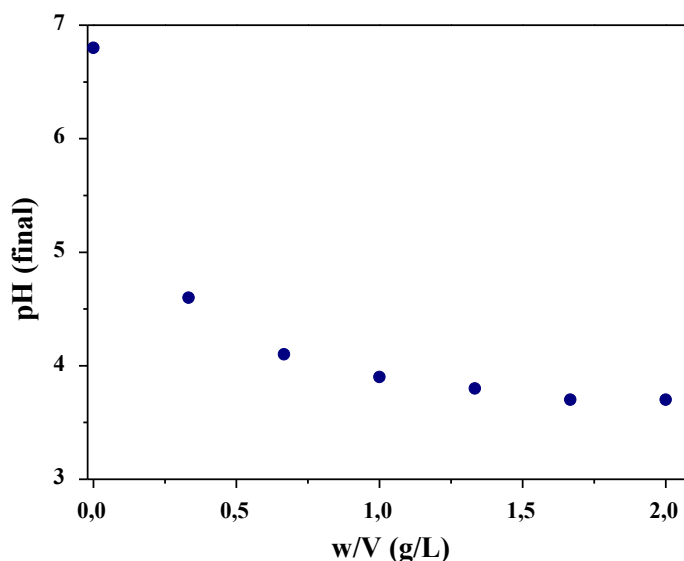


Figura 4.42. Variación del pH del agua en función de la cantidad añadida de MCSG60 ($t = 24\text{h}$).

Esta variación en el pH al añadir el adsorbente al medio es mucho más acentuada que en el caso de los materiales silíceos, donde no se observaron cambios más allá de media unidad de pH. Esto es debido a la fuerte presencia de grupos ácidos en el carbón sintetizado, como se observó al realizar el estudio del material por infrarrojos. Estos son fundamentalmente grupos hidroxilos, carbonilos y ácidos carboxílicos, mientras que en los materiales silíceos la acidez la aportan sólo los grupos hidroxilo.

Tras establecer el motivo de la discrepancia entre los valores de pH iniciales y finales, se analizó la influencia en la capacidad de adsorción de azul de metileno del pH de la disolución, considerando ambos valores. Los resultados obtenidos en este sentido aparecen en la figura 4.43 y demuestran que esta variable es poco relevante en la adsorción de azul de metileno sobre el carbón MCSG60, ya que no existieron cambios significativos en la capacidad de adsorción en el intervalo de pH estudiado y en todos los casos se obtuvieron capacidades de adsorción similares ($q_e = 190 \pm 5 \text{ mg/g}$). Por tanto, se estableció pH neutro como valor de trabajo por ser el óptimo desde el punto de vista operativo.

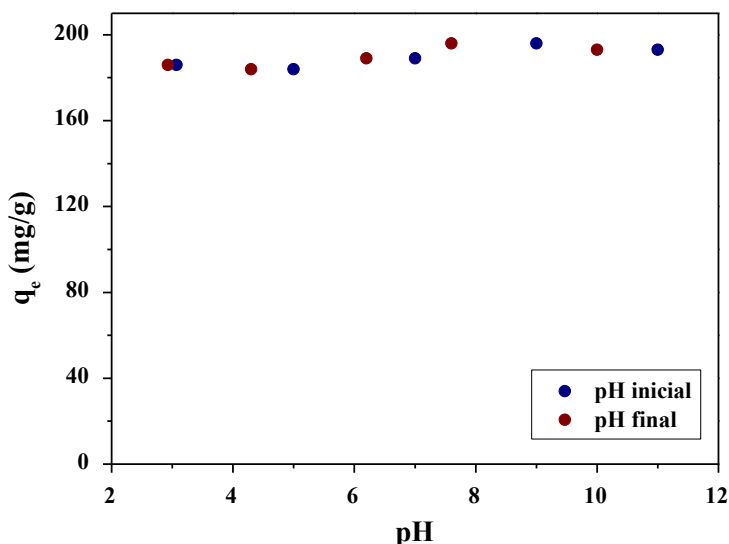


Figura 4.43. Influencia del pH inicial en la adsorción de azul de metileno sobre MCSG60
 $C_0 = 200 \text{ mg/L}$; $t = 120 \text{ h}$; $T \approx 20^\circ\text{C}$, $w = 0,01\text{g}$; $V = 15\text{mL}$

Para comprender por qué la capacidad de adsorción no depende del pH inicial, se determinó la evolución del potencial zeta del adsorbente con el pH. Se observó que éste es positivo a pH ácidos pero disminuye hasta valores fuertemente negativos al aumentar el pH, de forma que su punto isoeléctrico se sitúa en $\text{pH} = 6,4$ (figura 4.44), valor similar al hallado para otros materiales carbonosos (Babic, 1999). El potencial zeta se corresponde con la capa de Stern, una región a una cierta distancia de la superficie de las partículas dónde se mide el potencial eléctrico, ya que no es posible una medida directa en la superficie del sólido. Por este motivo, el punto isoeléctrico del material es un concepto distinto del punto de carga cero, que es un valor que está asociado a la carga sobre la superficie del material y que puede ser inferido por otros procedimientos. En los estudios de la presente investigación el punto isoeléctrico es una buena aproximación al punto de carga cero, ya que cuando se trabaja en agua MilliQ no existen otros procesos de adsorción sobre la superficie del material que puedan interferir en la medida del potencial zeta.

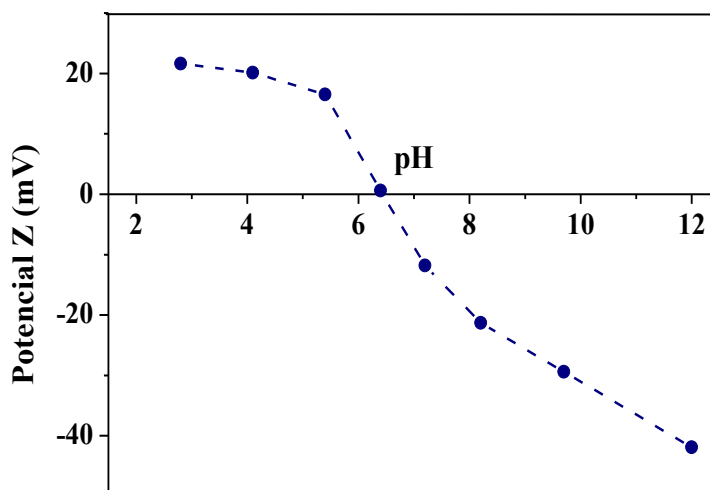


Figura 4.44. Potencial zeta de MCSG60 en función del pH.

La química superficial de los materiales carbonosos está fuertemente influenciada por el pH del medio y evoluciona en función de si se trabaja por encima o por debajo de su punto isoeléctrico. Por tanto, el hecho de que la capacidad de adsorción del material no dependa del pH evidencia que las interacciones electrostáticas no desempeñan un papel significativo en el proceso de adsorción, al contrario de lo que se observó en la adsorción de azul de metileno sobre los materiales silíceos, donde el pH influye de forma clave en la capacidad de adsorción debido a que las fuerzas electrostáticas son las principales responsables del proceso.

Las fuertes interacciones que se establecen entre la superficie carbonosa y el colorante, que derivan en una alta capacidad de adsorción, no pueden ser únicamente debidas a interacciones hidrofóbicas; lo más probable es que otros mecanismos tales como interacciones π - π entre la nube π de electrones de la superficie carbonosa y las moléculas con dobles enlaces C=C o anillos bencénicos, puentes de hidrógeno (debidos a los grupos funcionales de la superficie) o las interacciones electrostáticas (debidas a cargas en la superficie), sean los responsables de la alta capacidad del carbón para eliminar el colorante del agua residual (Mishra, 2010). En concreto, en nuestro sistema son las fuerzas de van der Waals y los puentes de hidrógeno los responsables de la adsorción del colorante, algo común en los procesos de adsorción de compuestos orgánicos en materiales carbonosos. Estas interacciones se establecen entre los átomos de nitrógeno del azul de metileno y los diferentes grupos funcionales de la superficie del carbón mesoporoso: hidroxilo, carbonilo, ácido carboxílico, etc (M.A. Al-Ghouti, 2010).

4.2.2.3. Isoterma de adsorción.

Tras haber determinado la cinética del proceso de adsorción de azul de metileno sobre el carbón MCSG60 y la influencia del pH en dicho proceso, ya es posible determinar la isoterma de adsorción de dicho colorante sobre el material carbonoso de referencia. Las condiciones de trabajo vendrán dadas por estos estudios previos, empleándose un tiempo de operación de 2 horas, para garantizar que se trabaja en condiciones de equilibrio, un pH inicial neutro y a temperatura ambiente ($T \approx 20^{\circ}\text{C}$) para facilitar la experimentación. Además, esto permite realizar una comparación directa de los resultados con los obtenidos en la adsorción del azul de metileno sobre los materiales silíceos (figura 4.14). La isoterma de adsorción del colorante sobre el carbón de referencia se muestra en la figura 4.45.

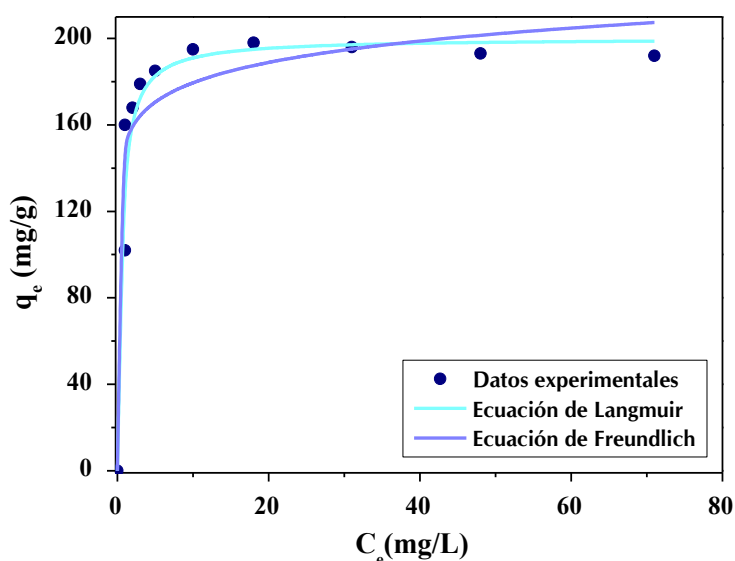


Figura 4.45. Isoterma de adsorción de MB sobre MCSG60
 $C_0 = 200\text{mg/L}$; $t = 24\text{ h}$; $T \approx 20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 7$; $w = 0,01 - 0,03\text{g}$, $V = 15\text{mL}$.

En la figura 4.45 se observa que la capacidad de adsorción aumenta a la vez que lo hace la concentración en el medio hasta que se llega a alcanzar la saturación del adsorbente. Este comportamiento es similar al observado en la adsorción del colorante sobre los materiales silíceos y es el más común en la adsorción en fase líquida de moléculas orgánicas. Este tipo de isothermas suelen asociarse con el tipo L2 de la clasificación de Giles (figura 2.3). Sin embargo, en el caso de la adsorción de azul de metileno sobre el carbón MCSG60 se alcanza la saturación del adsorbente a valores muy bajos de concentración ($C_e < 20$ mg/L), por lo que la isoterma presenta una fuerte curvatura inicial y puede considerarse que se ajusta mejor al tipo H2 de la clasificación de Giles (figura 2.3). Esto es debido a la gran afinidad que existe entre el adsorbato y el adsorbente, de forma que la afinidad de las moléculas de soluto por el disolvente es mucho menor que su afinidad por los grupos superficiales del adsorbente. Además, este tipo de isothermas suelen estar asociadas a procesos de adsorción en fase líquida en sistemas donde existe una cierta competencia entre el disolvente y el adsorbato por ocupar los sitios activos de adsorción del material, algo común en los procesos de adsorción de colorantes en disolución acuosa sobre materiales carbonosos (Faria, 2004).

Si se comparan estos resultados con los que fueron obtenidos anteriormente por otros investigadores del proyecto ADOX para la adsorción de azul de metileno con carbón activado (Rodríguez, 2009) se aprecia que la capacidad de adsorción del carbón mesoporoso de referencia MCSG60 ($q_e = 200$ mg/g) apenas representa el 40% frente a la capacidad del carbón activado comercial F – 400 ($q_e = 470$ mg/g). Sin embargo, si se compara la cinética del proceso de adsorción de azul de metileno sobre ambos adsorbentes queda evidenciada la ventaja de emplear el carbón mesoporoso MCSG60 frente al carbón activado comercial, ya que se reduce el tiempo de equilibrio desde 18000 minutos (2 semanas) hasta tan sólo 30 minutos, tal y como puede apreciarse en la figura 4.46.

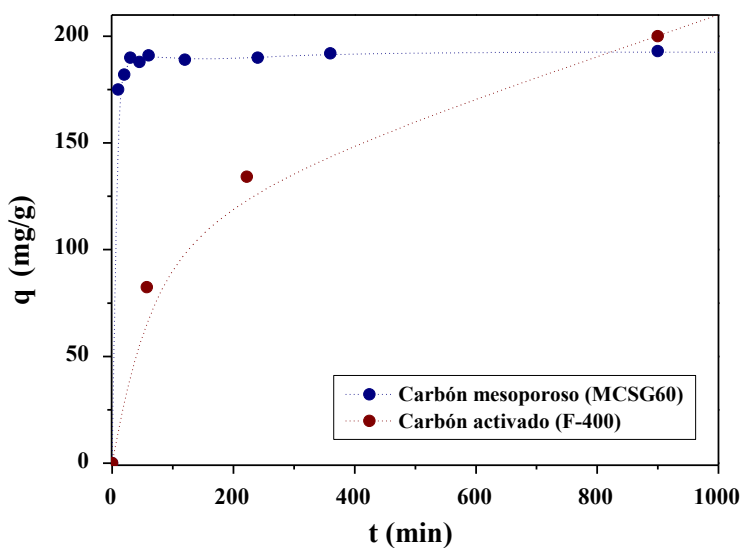


Figura 4.46. Comparación de la cinética de adsorción de azul de metileno sobre carbón activado (F – 400) y carbón mesoporoso (MCSG60): pH = 7; T \approx 20°C.

La isoterma de adsorción obtenida fue ajustada a los modelos propuestos por Langmuir y Freundlich (ecuaciones 4.5 y 4.6), obteniéndose índices de correlación de 0.94 y 0.89, respectivamente (tabla 4.12). La bondad del ajuste obtenido empleando la ecuación de Langmuir indica que la adsorción del colorante se produce formando una monocapa. A partir de los resultados obtenidos aplicando esta ecuación es posible determinar factor adimensional de separación R_L (ecuación 4.7) que indica si la isoterma de adsorción es desfavorable ($R_L > 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) o irreversible ($R_L = 0$), siendo en este caso favorable (tabla 4.11). En el ajuste obtenido mediante la ecuación de Freundlich la correlación con los datos experimentales es menos precisa que con la ecuación de Langmuir, debido a que la monocapa ha quedado completada en el intervalo experimental. De todas formas, el valor que nos ofrece este ajuste del parámetro “ n_F ” resulta interesante, ya que contribuye a constatar la fuerte afinidad que existe entre el adsorbente y el adsorbato y a resaltar la eficacia del proceso, ya que valores superiores a 10 se asocian con excelentes adsorbentes (tabla 4.12).

$$q_e = \frac{q_{sat} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 4.5}$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

$$R_L = 1/(1 + b \cdot C_0) \quad \text{Ecuación 4.7}$$

Tabla 4.12. Parámetros obtenidos de los ajustes de la isoterma de adsorción de MB sobre MCSG60 a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.

Ecuación	Parámetros			R ²
Langmuir	q _{sat} = 200 mg/g	b = 2,1	R _L = 0,0024	0,94
Freundlich	q _F = 152 mg/g	n _F = 14		0,89

4.2.2.4. Influencia de la fuerza iónica.

En el estudio de la adsorción de azul de metileno sobre los materiales silíceos quedó evidenciado que una de las variables que más afecta a la capacidad de adsorción del adsorbente es la fuerza iónica (figura 4.24). Por tanto, es esencial determinar la influencia de esta variable en la adsorción del colorante sobre el carbón MCSG60, así como las isothermas de adsorción en medio salino y en medio tamponado. El intervalo de trabajo y el procedimiento serán análogos a los empleados en los materiales silíceos para poder llevar a cabo una comparación directa entre los adsorbentes. Los resultados obtenidos al estudiar la influencia de la fuerza iónica en la adsorción de azul de metileno sobre el carbón mesoporoso MCSG60 se muestran en la figura 4.47.

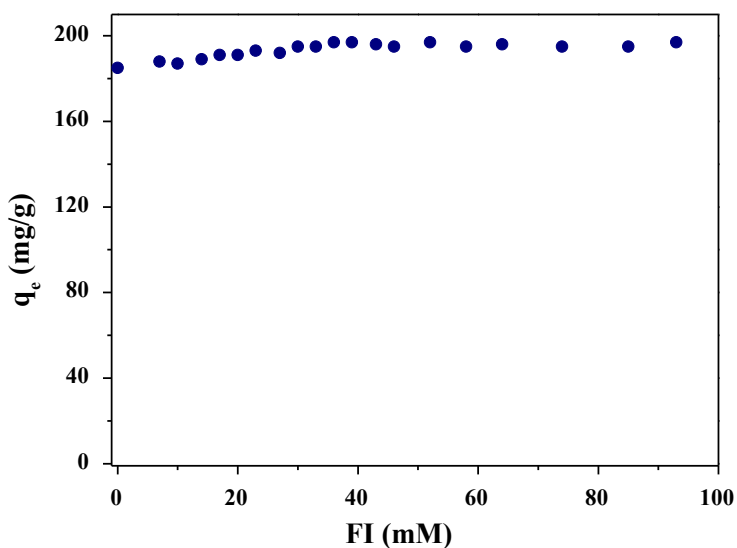


Figura 4.47. Capacidad de adsorción de MB en MCSG60 según la fuerza iónica en un medio salino no tamponado, $w/V = 0,5$ g/L, $T = 303$ K, $pH_{\text{inicial}} = 7$, $C_0 = 200$ mg/L, $t = 24$ h.

En la figura 4.47 se evidencia que la influencia de la fuerza iónica es mucho menor que en el caso de los materiales silíceos (figura 4.26), de forma que puede considerarse poco significativa y que la capacidad de adsorción permanece completamente estable ($q_e = 196 \pm 1$).

El hecho de que la capacidad de adsorción apenas aumente un 10% respecto a la capacidad en medio no iónico, es debido a que en este caso los responsables del proceso son las fuerzas de Van de Waals y los puentes de hidrógeno. Dichas fuerzas no se ven apenas afectadas por la presencia de iones en el medio, a diferencia de lo que sucedía con la adsorción del colorante sobre los materiales silíceos donde las interacciones electrostáticas desempeñan un papel crucial en el proceso de adsorción.

Además, en el caso de la adsorción de azul de metileno, el incremento de la fuerza iónica tan sólo tenía un efecto positivo, asociado a la reducción de las repulsiones entre las moléculas de azul de metileno; sin embargo, en el caso de los materiales carbonosos también existió un efecto negativo asociado a que las sales en disolución compiten con el adsorbato por los sitios activos en el adsorbente (Qin, 2007). Esto contribuye a que la capacidad de adsorción se vea mucho menos favorecida al aumentar la fuerza iónica del medio.

A continuación, se realizó el estudio de las isothermas de adsorción en medio tamponado y en medio salino para una fuerza iónica de 85mM, la misma se utilizó en los experimentos de adsorción sobre los materiales silíceos, obteniendo los resultados que se muestran en la figura 4.48.

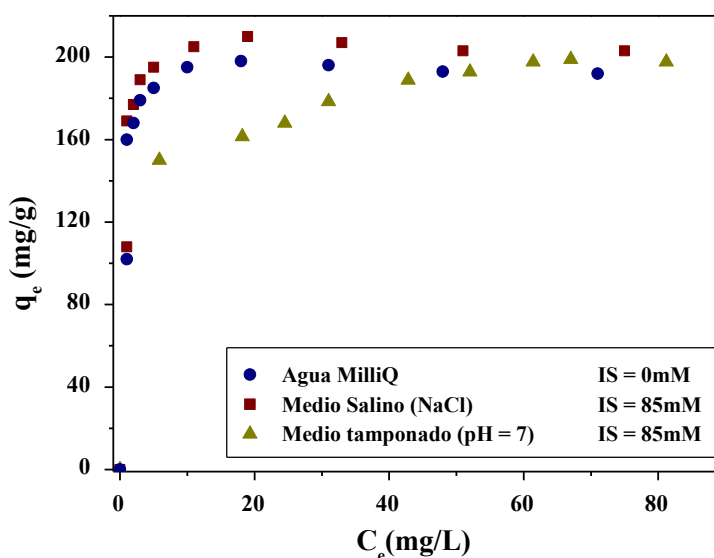


Figura 4.48. Isoterma de adsorción de azul de metileno sobre MCSG60 en un medio salino y en medio tamponado con FI = 85mM, T = 303K, pH inicial = 7, $C_0 = 200\text{mg/L}$, $t = 24\text{h}$.

En la figura 4.48 puede apreciarse que no se produce un incremento significativo en la capacidad de adsorción ni en medio tamponado ni en medio salino respecto al medio no iónico. Esto es contrario al comportamiento observado en la adsorción del colorante sobre los materiales silíceos (figuras 4.27 y 4.28), y concuerda con que la fuerza iónica apenas afecte en los procesos de adsorción de azul de metileno sobre el carbón MCSG60 (figura 4.46).

En el carbón mesoporoso de referencia la capacidad de adsorción no es superior al trabajar en medio tamponado que respecto al medio salino, a diferencia de lo que sucedía con los materiales silíceos. Esto está relacionado con la escasa influencia del pH observada (figura 4.43), que conduce a que mantener el pH durante el proceso de adsorción entorno a un valor determinado no suponga una ventaja significativa para el proceso. De este modo, en ambos casos se llega a alcanzar una capacidad de adsorción similar.

Para concentraciones bajas de colorante la capacidad de adsorción en medio tamponado es inferior a la que se obtiene en medio salino o medio no iónico, porque la pendiente inicial de la isoterma es mucho menor. De esta forma, es necesario que la concentración en el medio sea superior a 60 mg/L para alcanzar la máxima capacidad de adsorción, mientras que en medio salino y medio no iónico basta con una concentración de 20 mg/L. Esto es debido a la competencia que se produce entre los iones fosfatos y las moléculas de azul de metileno por los centros de adsorción en el carbón mesoporoso, que sólo es minimizada hasta resultar insignificante al trabajar a concentraciones muy altas de colorante. En dichas condiciones, el fuerte gradiente de concentración de colorante con la fase fluida hace que la adsorción de los iones fosfatos no sea significativa.

Las isotermas de adsorción de azul de metileno sobre el carbón mesoporoso estudiado en medio tamponado, se ajustan al tipo L2 de la clasificación de Giles (figura 2.3), mientras que en el medio salino se corresponden con el tipo H2, debido a la fuerte afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. Por este motivo, en medio salino se alcanza la máxima capacidad de adsorción aún a concentraciones muy bajas.

4.2.3. Adsorción de azul de metileno sobre MCSG60 en lecho fijo:

Las isotermas de adsorción son unas herramientas muy útiles para conocer el potencial como adsorbente de un material para la separación de una sustancia, pero no permiten evaluar el diseño de sistemas industriales de adsorción. Para ello, se realizaron experimentos de adsorción en lecho fijo a pequeña escala mediante micro-columnas, variando los principales parámetros de operación: caudal de efluente, longitud de lecho, concentración de entrada y diámetro de columna. Para comparar los resultados obtenidos en estos experimentos se determinaron para cada uno de ellos los parámetros de diseño más importantes: longitud de la zona de transferencia de materia (LZTM), tiempo de rotura (t_r , $C = 10\% C_0$), tiempo de saturación (t_s , $C = 90\% C_0$), capacidad de adsorción del lecho (q_T) y grado de utilización (%U).

4.2.3.1. Efecto del caudal tratado.

Para determinar la influencia del caudal de efluente acuoso coloreado se llevaron a cabo experimentos donde tan sólo se varió el caudal entre 0,06 L/h y 0,24 L/h, mientras que se mantuvieron constantes el resto de variables de operación: la longitud de lecho (5 cm), el diámetro de columna ($D = 0,5$ cm) y la concentración de entrada de azul de metileno (18 mg/L). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.49, donde se representa la concentración de azul de metileno a la salida del lecho frente al tiempo de operación.

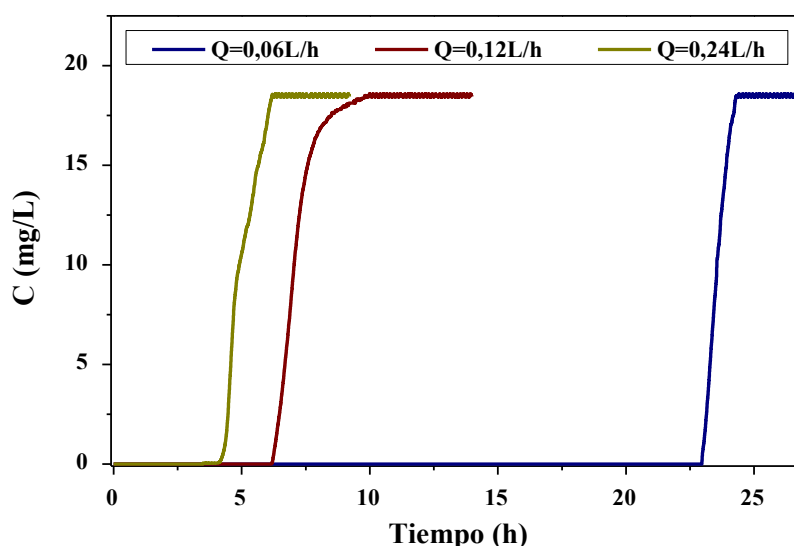


Figura 4.49. Curva de rotura de la adsorción de MB sobre MCSG60 para diferentes caudales volumétricos ($L = 5 \text{ cm}$; $C_0 = 18 \text{ mg/L}$; $D = 0,5 \text{ cm}$).

En la figura 4.49 se aprecia como al aumentar el caudal disminuyen el tiempo de rotura y el tiempo de saturación, aunque la pendiente de la curva de rotura no se ve fuertemente afectada. Cabe destacar que la variación que se produce al aumentar el caudal de 0,12 L/h a 0,24 L/h es mucho menos significativa que la que se produce al aumentarlo desde 0,06 L/h hasta 0,12 L/h. En este último caso, el tiempo de rotura disminuye hasta casi la cuarta parte (de 23 h a 6 h), mientras que al aumentarlo desde 0,12 L/h a 0,24 L/h la reducción apenas alcanza el 50% (de 6 h a 4 h).

Cuando se trabaja a elevados caudales, se reduce tanto el tiempo de residencia del soluto en la columna, que éste no es suficiente para alcanzar el equilibrio. Como consecuencia, se produce una rotura prematura del lecho, reduciéndose su eficacia en la retención del colorante.

Los resultados de una rotura prematura del lecho se pueden apreciar en la tabla 4.13, donde se muestran los parámetros de diseño determinados para cada uno de los experimentos anteriores. En ella se observa que al aumentar el caudal de entrada se produce un descenso significativo en el grado de utilización (del 98% al 90%) y en la capacidad de adsorción del lecho (de 150 mg/g a 74 mg/g). Además, al aumentar la velocidad lineal del efluente aumenta la longitud de la zona de transferencia de materia (de 0,2 cm a 1,2 cm).

Tabla 4.13. Parámetros de diseño para la operación en lecho para distintos caudales.

Q (L/h)	L (cm)	D _{col} (cm)	C ₀ (mg/L)	LMTZ (cm)	q _T (mg/g)	U (%)	t _R (h)
0,24	5	0,5	18	1,21	74	90	4,4
0,12	5	0,5	18	0,90	83	92	6,4
0,06	5	0,5	18	0,19	150	98	23,1

Si se evalúa el volumen tratado hasta el tiempo de rotura en cada uno de los experimentos, se observa que la cantidad tratada empleando el mínimo caudal (1,4 L) es significativamente superior a la tratada con el máximo caudal (1,1 L). Por tanto, el valor de la variable de operación seleccionado para este sistema sería el mínimo caudal volumétrico (0,06 L/h), para el que prácticamente se alcanza un aprovechamiento completo del lecho (U = 98%).

4.2.3.2. Efecto de la longitud de lecho.

La longitud del lecho empleado es otra de las variables cuya influencia debe ser determinada para llevar a cabo el diseño de un proceso de adsorción en lecho fijo. Para ello, se llevaron a cabo experimentos variando la longitud de lecho (desde 3,3 cm hasta 6,7 cm), manteniendo constantes el resto de variables de operación: caudal tratado (0,12 L/h), diámetro de columna ($D = 0,5$ cm) y concentración de entrada (18 mg/L). Se decidió operar con un caudal de 0,12 L/h en lugar de hacerlo con 0,06 L/h, que fue seleccionado en el anterior apartado por proporcionar mejor aprovechamiento del lecho, debido a que de esta forma se reduce fuertemente el tiempo de operación. Al trabajar con un caudal de 0,12 L/h es posible analizar con similar eficacia la influencia de la longitud de lecho en la retención del contaminante en el lecho y se requiere un menor tiempo de experimentación y menor volumen de efluente.

Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en la figura 4.50, donde se aprecia que al aumentar la longitud de lecho también lo hacen el tiempo de rotura y de saturación, mientras que la forma de la curva de rotura apenas varía. Cuando se emplean mayores longitudes de lecho se aumenta el tiempo de contacto y la superficie disponible para la adsorción del colorante, mejorando la retención de éste en el lecho. Por ello, es posible tratar un mayor volumen de disolución reteniendo por completo el colorante y aumentando el tiempo de rotura.

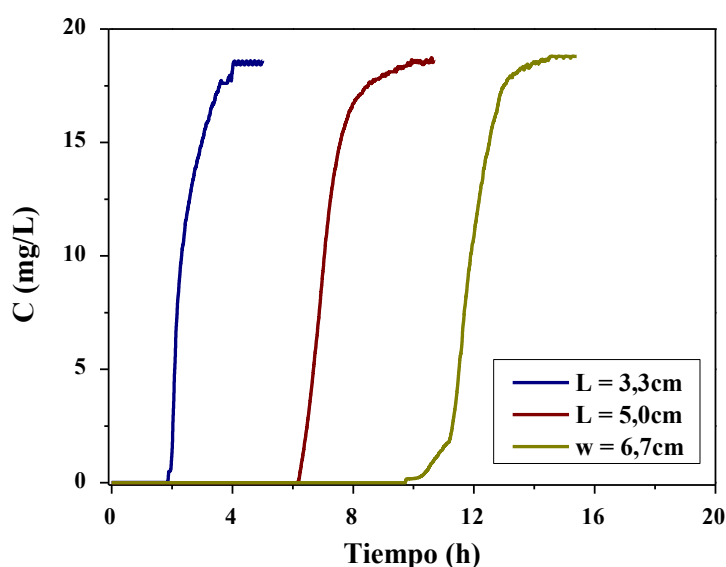


Figura 4.50. Curva de rotura de la adsorción de MB sobre MCSG60 para diferentes masas de adsorbente ($Q = 0,12$ L/h; $C_0 = 18$ mg/L; $D = 0,5$ cm).

Al analizar los parámetros de diseño obtenidos para los distintos experimentos (tabla 4.14), se aprecia que al aumentar la longitud de lecho se produce un aumento en el grado de utilización (del 84% al 95%), un ligero descenso en la longitud de la zona de transferencia de materia (de 1,2cm a 0,8cm) y un fuerte incremento en la capacidad de adsorción del lecho (de 39mg a 109mg/g), lo que es indicativo de la gran mejora en la eficacia del proceso. Sin embargo, es también importante tener en cuenta que aumentar la longitud de lecho tiene un impacto negativo sobre los costes del proceso de tratamiento del agua residual, ya se requiere una mayor masa de adsorbente y aumenta de forma muy significativa la pérdida de carga en el lecho, tal y como se aprecia en el valor de la pérdida de carga al final de la adsorción mostrado en la tabla 4.14.

Tabla 4.14. Parámetros de operación en lecho fijo para distintas masas de adsorbente.

Q (L/h)	w (g)	D _{col} (cm)	C ₀ (mg/L)	LMTZ (cm)	q _T (mg/g)	U (%)	t _R (h)	ΔP _f (bar)
0,12	0,10	0,5	18	1,24	39	84	2,0	55
0,12	0,15	0,5	18	0,90	83	92	6,4	70
0,12	0,20	0,5	18	0,79	109	95	11,2	85

4.2.3.3. Efecto de la concentración de entrada.

Con objeto de estudiar el efecto de la concentración de entrada del contaminante se realizaron experimentos de adsorción del colorante en la micro-columna de 0,5 cm de diámetro interno, empleando el mismo caudal (0,12 L/h) y longitud de lecho (L = 5 cm), pero variando la concentración de entrada. Se decidió trabajar con un caudal de 0,12 L/h en lugar de hacerlo con 0,06 L/h y con una longitud de lecho de 5 cm en lugar de hacerlo con 6,7 cm, porque empleando estas condiciones de operación en lugar de las óptimas es posible analizar, con similar eficacia, el efecto de la concentración de entrada en la retención del contaminante en el lecho, y con un consumo menor de efluente y una fuerte reducción del tiempo de experimentación.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.51, donde se observa que al aumentar la concentración de entrada se produce una disminución en los tiempos de rotura y saturación y un aumento de la pendiente de la curva de rotura. Al aumentar la concentración de entrada al lecho es mayor el gradiente de concentraciones entre la fase líquida y la superficie del adsorbente, lo que supone una mayor fuerza impulsora para la transferencia de materia entre ambas fases, incrementándose el flujo de adsorbato entre ellas. Por este motivo, se requiere un tiempo menor para alcanzar la rotura y la saturación del lecho.

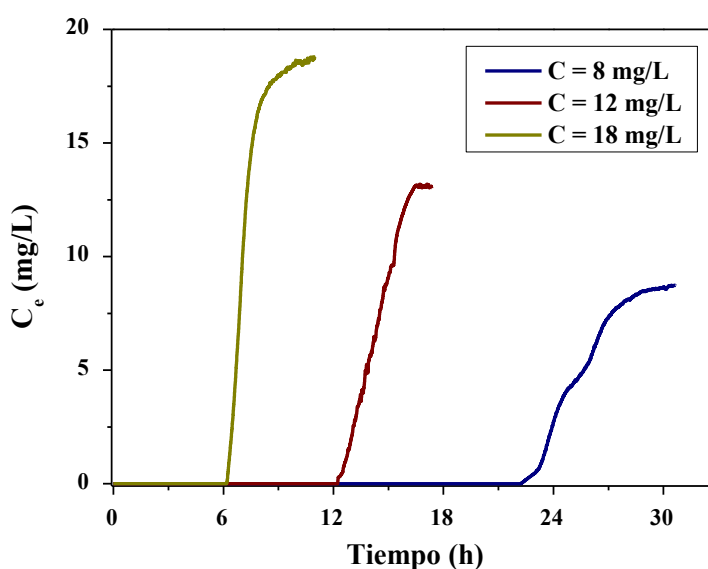


Figura 4.51. Curva de rotura de la adsorción de MB sobre MCSG60 para diferentes concentraciones de entrada ($Q = 0,12$ L/h; $L = 5$ cm; $D = 0,5$ cm).

Al evaluar los parámetros de diseño del lecho (tabla 4.15) se observó que al aumentar la concentración de entrada se produce una ligera reducción en la eficacia del lecho para retener el colorante, disminuyendo el grado de utilización (del 94% al 91%), aumentando la longitud de la zona de transferencia de materia (de 0,8cm a 0,9cm) y reduciéndose la capacidad de adsorción del lecho (de 134mg/g a 83mg/g). Por tanto, el aumento en la concentración de entrada supone un proceso más rápido pero menos eficaz, y la opción óptima sería tratar efluentes con baja concentración, donde además otras técnicas de tratamiento de aguas residuales coloreadas como la oxidación húmeda son especialmente ineficaces.

Tabla 4.15. Parámetros de operación en lecho fijo para distintas concentraciones.

Q (L/h)	L (cm)	D _{col} (cm)	C ₀ (mg/L)	LMTZ (cm)	q _T (mg/g)	U (%)	t _R (h)
0,12	5	0,5	8	0,81	134	94	23,3
0,12	5	0,5	12	0,94	110	91	12,8
0,12	5	0,5	18	0,92	83	91	6,4

4.2.3.4. Efecto del diámetro de columna.

Se realizaron experimentos en columnas de distinto diámetro, empleando las mismas condiciones experimentales: caudal (0,12 L/h), longitud de lecho (5cm) y concentración (18 mg/L). De la misma forma que en los estudios anteriores, se decidió operar en estas condiciones en lugar de aquellas en las que es mayor la eficacia del proceso (0,06 L/h de caudal, 6,7 cm de adsorbente y 8 mg/L de concentración de entrada), porque así es posible reducir en gran medida el tiempo de operación y el volumen de efluente necesario, y obtener un análisis igualmente válido de la influencia del diámetro de la columna en la retención de contaminante en el lecho de adsorción. En la figura 4.52 se muestran los resultados obtenidos y en ella se puede apreciar que al aumentar el diámetro de columna disminuye el tiempo de saturación y el tiempo de rotura, y aumenta la pendiente de la curva de rotura.

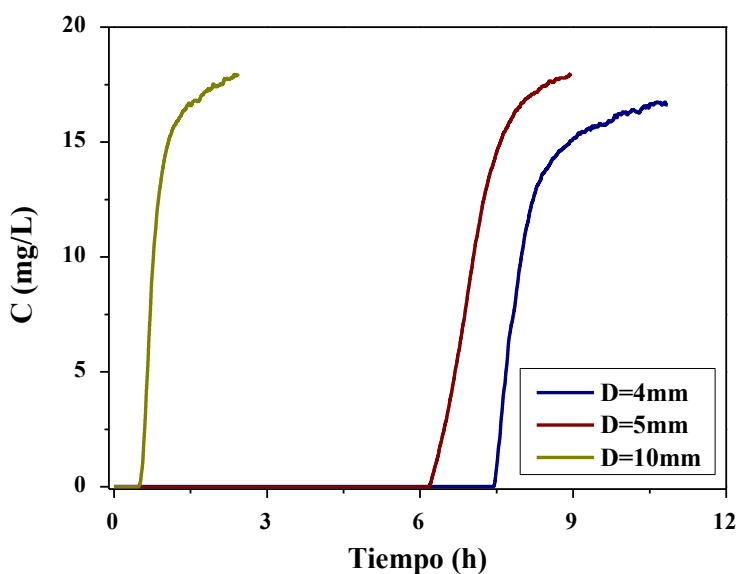


Figura 4.52. Curva de rotura de la adsorción de MB sobre MCSG60 para diferentes diámetros de lecho (Q = 0,12 L/h; L = 5 cm; C = 18 mg/L).

Al estudiar los parámetros de diseño del lecho en los distintos experimentos (tabla 4.16), se observó que al incrementar el diámetro de la columna disminuye la eficacia de la separación del colorante, ya que disminuye fuertemente la capacidad de adsorción (de 98 mg/g a 8 mg/g) y se reduce el grado de utilización del lecho (del 89% al 72%). Esto es debido a que un aumento del diámetro interno conlleva un gran descenso de la velocidad de flujo, ya que se reduce la velocidad de paso por el lecho vacío, y por ello disminuyen los coeficientes de transporte de materia entre la fase líquida y la superficie del adsorbente. Como consecuencia, la velocidad de transferencia de materia es menor y el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción se incrementa significativamente, de forma que el tiempo de residencia no es suficiente para trabajar en condiciones de equilibrio. Por otro lado, al aumentar el diámetro de columna también se produce una importante disminución de la longitud del lecho, y un aumento de los centros de adsorción disponibles por unidad de longitud de lecho, lo que redundaría en una zona de transferencia de materia más corta (de 2,0 cm a 0,7 cm). El valor óptimo del diámetro de columna dentro del intervalo de trabajo sería 0,4 cm, pues es mayor la capacidad de retención del colorante en el lecho de adsorción.

Tabla 4.16. Parámetros de operación en lecho fijo para distintas columnas.

Q (L/h)	L (cm)	D _{col} (cm)	C ₀ (mg/L)	LMTZ (cm)	q _T (mg/g)	U (%)	t _R (h)
0,12	5	0,4	18	2,01	98	89	7,5
0,12	5	0,5	18	0,92	83	91	6,4
0,12	5	1	18	0,70	7,5	72	0,6

Finalmente, cabe destacar que en ninguno de los experimentos realizados en lecho fijo se alcanzó una capacidad de adsorción de azul de metileno (q_T) tan elevada como la obtenida en los experimentos en discontinuo (q_e), a pesar de que las concentraciones inicial empleadas fueron superiores a las concentraciones de saturación observadas en las isotermas de adsorción. De esta forma, en los experimentos en lecho fijo generalmente se obtuvieron capacidades del entorno de 80–120 mg/g frente a los 200 mg/g observados en los experimentos en discontinuo.

Las mayores capacidades de adsorción alcanzadas en lecho fijo se corresponden con el experimento con menor concentración de entrada de colorante (8mg/L), donde se alcanzan 134mg/g frente a los 200 mg/g obtenidos en la adsorción en discontinuo (casi un 70%). En ningún caso se trabajó bajo las condiciones óptimas de operación (0,06 L/h de caudal de efluente, 6,7 cm de longitud de lecho, 8mg/L de concentración de entrada y 0,4 cm de diámetro de columna), donde probablemente la capacidad de adsorción sería más similar a la obtenida en los experimentos en discontinuo.

4.2.3.5. Ajuste a modelos teóricos.

Para lograr que el diseño de una columna de adsorción y su escalado resulten exitosos es necesario emplear modelos de predicción de curvas de rotura. Los más empleados para el escalado con lechos fijos son el de Adams–Bohart, el de Thomas y el de Yoon–Nelson. El modelo de Adams–Bohart (ecuación 4.5) y el modelo de Thomas (ecuación 4.6) ignoran la presencia de resistencias para la difusión interna y externa del adsorbato y consideran que éste se adsorbe directamente sobre la superficie. Sin embargo, pueden ser aplicados a nuestro sistema ya que, como se observó al estudiar la cinética del sistema (figura 4.43), las limitaciones al transporte interno y externo son escasas (Ahmad, 2010).

$$\ln \frac{C_t}{C_o} = K_{AB} \cdot C_o \cdot t - K_{AB} \cdot N_o \cdot \frac{Z}{F} \quad \text{Ecuación 4.5}$$

$$\ln \left(\frac{C_o}{C_t} - 1 \right) = \frac{K_{Th} \cdot q_o \cdot w}{Q} - K_{Th} \cdot C_o \cdot t \quad \text{Ecuación 4.6}$$

Los resultados obtenidos al aplicar los modelos de Adams–Bohart y Thomas se muestran en las tablas 4.17. y 4.18, respectivamente. Sus parámetros característicos fueron calculados para las distintas condiciones experimentales empleadas, variando el caudal, la longitud de lecho, la concentración de entrada y el diámetro de la columna.

Tabla 4.17. Resultados obtenidos al aplicar el modelo de Adams–Bohart a las curvas de rotura para la adsorción de MB sobre MCSG60 en lecho fijo.

Variable	Valor	R ²	K _{AB} L/(mg·h)	N ₀ mg/L
Longitud de lecho (cm)	3,3	0,686	0,056	10200
	5,0	0,880	0,078	16800
	6,7	0,878	0,071	20700
Caudal de efluente (L/h)	0,06	0,894	0,118	26300
	0,12	0,880	0,076	16800
	0,24	0,794	0,053	25300
Concentración de entrada (mg/L)	8	0,850	0,051	26300
	12	0,932	0,057	41400
	18	0,880	0,076	16800
Diámetro de columna (cm)	0,4	0,691	0,015	21600
	0,5	0,880	0,076	16800
	1,0	0,887	0,034	3100

Tabla 4.18. Resultados obtenidos al aplicar el modelo de Thomas a las curvas de rotura para la adsorción de MB sobre MCSG60 en lecho fijo.

Variable	Valor	R ²	K _{TH} L/(mg·h)	q ₀ mg/g
Longitud de lecho (cm)	3,3	0,916	0,145	50
	5,0	0,989	0,165	101
	6,7	0,988	0,151	128
Caudal de efluente (L/h)	0,06	0,991	0,242	169
	0,12	0,989	0,165	101
	0,24	0,947	0,129	142
Concentración de entrada (mg/L)	8	0,956	0,131	159
	12	0,988	0,113	260
	18	0,989	0,165	101
Diámetro de columna (cm)	0,4	0,876	0,059	109
	0,5	0,989	0,165	101
	1,0	0,970	0,176	8,5

En las tablas 4.17 y 4.18 se puede apreciar que el modelo de Adams–Bohart no permite obtener ajustes precisos para los resultados obtenidos en prácticamente ninguno de los experimentos, mientras que empleando el modelo de Thomas sí que se obtienen buenos ajustes a los resultados experimentales ($R^2 = 0,91 - 0,99$). La razón es que el modelo de Adams–Bohart fue empleado para predecir la totalidad de la curva de rotura (desde $C_t/C_0 = 0,10$ hasta $C_t/C_0 = 0,90$) cuando en realidad sólo ofrece buenos resultados cuando se aplica a la parte inicial de la curva de rotura ($C_t/C_0 < 0,15$), aspecto que no comparte el modelo de Thomas.

La influencia de las distintas variables de operación en los parámetros característicos de cada modelo fue analizada y se llegó a las siguientes apreciaciones:

- Longitud de lecho: cuando se emplea un lecho de mayor longitud (más masa de adsorbente) se produce un aumento en la capacidad de adsorción, es decir, se mejora la retención del contaminante. Este aumento en la capacidad de adsorción se debe a que el tiempo de contacto es mayor y existe una mayor superficie de adsorbente disponible para la adsorción del colorante.
- Caudal de efluente: al incrementar el flujo volumétrico de entrada al lecho se reduce el valor de la constante cinética, debido a que se reduce las limitaciones al transporte de materia al incrementar la velocidad de paso. Sin embargo, la capacidad de adsorción no se incrementa debido a que también se acorta el tiempo de contacto en el lecho de adsorción.
- Concentración de entrada: al aumentar la concentración de contaminante en el efluente de entrada al lecho se produce una fuerte disminución de la constante cinética porque es necesario adsorber una mayor cantidad de moléculas de colorante para un mismo volumen, de forma que aumenta el tiempo de contacto requerido para alcanzar el equilibrio. A pesar de este hecho, un aumento en la concentración de entrada no supone en todos los casos un descenso de la capacidad de adsorción, debido a que también aumenta el gradiente de concentración entre la fase sólida y la fase fluida, y esto favorece la transferencia de materia entre ambas.

- Diámetro interno: cuando se trabaja con un lecho de adsorción de mayor diámetro la capacidad de adsorción se ve reducida, mientras que la constante cinética aumenta. Esto es debido a que el lecho es corto y por ello disminuye el tiempo de residencia, de forma que el tiempo de contacto con el adsorbente es menor del necesario para alcanzar el equilibrio.

El modelo de Yoon–Nelson (ecuación 4.7) es el más simple de los tres modelos y permite ajustar de forma precisa los datos experimentales ($R^2 = 0.91 - 0.99$). En este caso si tomamos como referencia el tiempo requerido para que la concentración de contaminante a la salida del lecho sea la mitad que a la entrada (τ) se observa que este parámetro: aumenta al hacerlo la longitud del lecho, debido al mayor tiempo de contacto; disminuye al aumentar el caudal de efluente debido a la reducción del tiempo de contacto; disminuye al aumentar la concentración de entrada debido al mayor gradiente de concentración entre las fases sólida y fluida; y se reduce al aumentar el diámetro de lecho porque también lo hace la longitud de este (tabla 4.19).

$$\ln\left(\frac{Ct}{C_0 - Ct}\right) = K_{YN} \cdot t - \tau \cdot K_{YN} \quad \text{Ecuación 4.7}$$

Tabla 4.19. Resultados obtenidos al aplicar el modelo de Yoon–Nelson a las curvas de rotura para la adsorción de MB sobre MCSG60 en lecho fijo.

Variable	Valor	R ²	K _{YN} h ⁻¹	τ h
Longitud de lecho (cm)	3,33	0,916	2,6	2,3
	5,00	0,989	3,0	7,0
	6,67	0,988	2,7	12
Caudal de efluente (L/h)	0,06	0,991	4,4	24
	0,12	0,989	3,0	7,0
	0,24	0,947	2,3	4,9
Concentración de entrada (mg/L)	8	0,956	1,1	25
	12	0,988	1,4	27
	18	0,989	3,0	7,0
Diámetro de columna (cm)	0,4	0,876	1,1	7,6
	0,5	0,989	3,0	7,0
	1	0,954	3,2	0,6

4.2.3.6. Predicción de las curvas de equilibrio.

En el diseño de un proceso de tratamiento de aguas residuales mediante adsorción es muy importante poder llevar a cabo de forma precisa la simulación del proceso para distintas condiciones experimentales, empleando los parámetros obtenidos anteriormente para los distintos modelos.

En este caso se ha decidido emplear sólo los modelos de Thomas y de Yoon–Nelson, ya que el modelo de Adams–Bohart no permitió obtener buenos resultados para el ajuste de las curvas de rotura experimentales. Este hecho queda evidenciado en los valores del coeficiente de regresión mostrados en las tablas 4.17, 4.18 y 4.19, y aún más claramente en la figura 4.53 donde se muestra como ejemplo los valores experimentales frente a los proporcionados por los modelos de ajuste para el experimento de referencia: $L = 5$ cm; $Q = 0,12$ L/h; $C = 18$ mg/L; $D = 0,5$ cm.

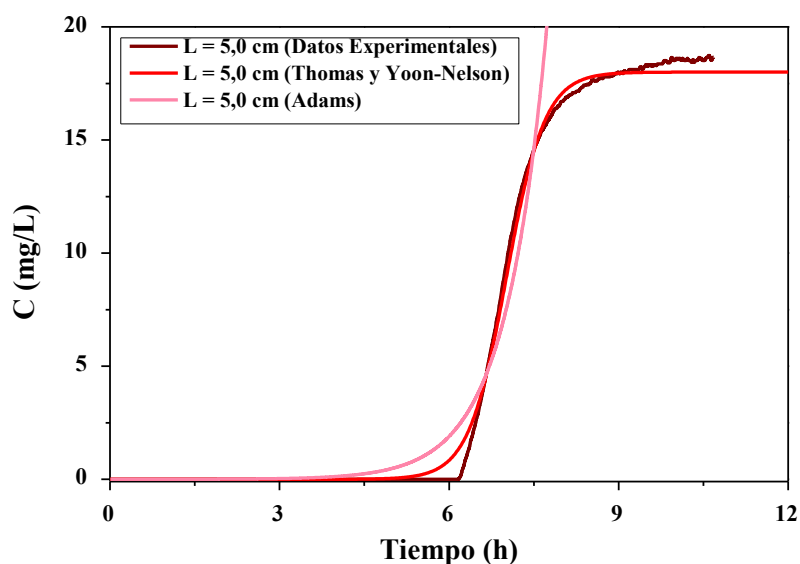


Figura 4.53. Comparación de los datos experimentales y los ajustes obtenidos con los modelos de Adams, de Thomas y de Yoon–Nelson para la adsorción de azul de metileno sobre el carbón de referencia MCSG60 en las condiciones estándar: $L = 5$ cm; $Q = 0,12$ L/h; $C = 18$ mg/L; $D = 0,5$ cm.

Los modelos de Thomas y de Yoon–Nelson fueron empleados para predecir el comportamiento del sistema cuando se trabaja con efluentes de distinta calidad, es decir, con distinta concentración de entrada de colorante. Las condiciones de operación en la curva de rotura simulada se muestran en tabla 4.20.

Tabla 4.20. Condiciones de operación en la curva de rotura simulada.

D (cm)	L (cm)	Q (L/h)	C (mg/L)
0,5	5,0	0,12	15

Para predecir el valor de los parámetros característicos de los modelos de Thomas y Yoon–Nelson, se determinó la relación entre dichos parámetros para ambos modelos y la concentración de entrada (tabla 4.21).

Tabla 4.21. Resultados obtenidos de los ajustes de los parámetros de los modelos de Thomas y Yoon–Nelson frente al caudal y la concentración de entrada del efluente.

Variable Y	Variable X	Ord. Origen	Pendiente	R ²
q_0 (mg/g)	C_0 (mg/L)	205	−10,5	0,78
K_{TH} (L/h•mg)	C_0 (mg/L)	−0,0062	0,011	0,46
K_{YN} (h ^{−1})	C_0 (mg/L)	−0,1	0,20	0,46
τ (h)	C_0 (mg/L)	14,3	−0,73	0,78

Los parámetros correspondientes a estos experimentos simulados para los modelos Thomas y Yoon–Nelson se muestran en la tabla 4.22. Con el valor de los parámetros para los dos modelos seleccionados se simularon las curvas de rotura que se muestran en la figura 4.54. En estas figuras se aprecia que ambas simulaciones ofrecen resultados similares, aunque los tiempos de rotura son algo superiores en el modelo de Thomas que en el de Yoon–Nelson.

Tabla 4.22. Parámetros de los modelos de Thomas y Yoon–Nelson para las curvas de rotura simuladas

K_{TH} (L/h·mg)	q_0 (mg/g)	K_{YN} h^{-1}	τ h
0,159	48,36	2,86	3,36

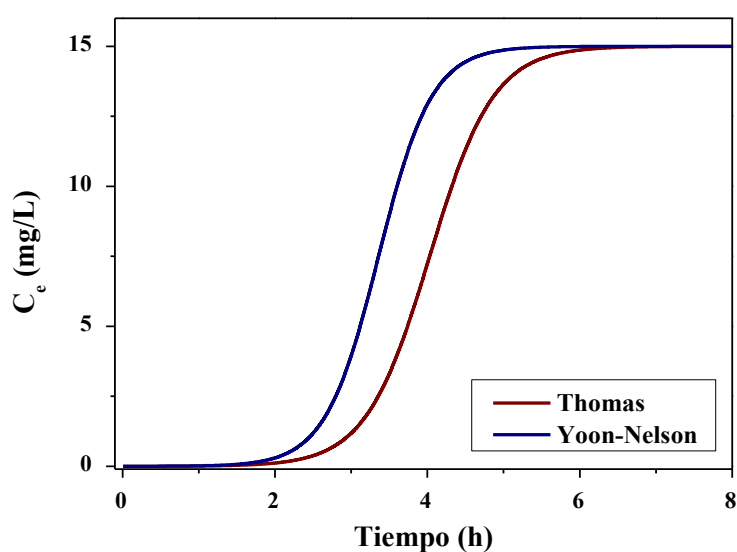


Figura 4.54. Simulaciones con los modelos de Thomas y Yoon – Nelson para las condiciones de operación del experimento de simulación 1: $C = 15$ mg/L; $Q = 0,12$ L/h; $L = 5$ cm; $D = 0,5$ cm.

4.2.4. Adsorción de colorantes reactivos sobre MCSG60.

En el estudio de la adsorción de azul de metileno sobre los materiales carbonosos ha sido evidenciada la eficacia del material sintetizado (MCSG60) en la eliminación de este colorante, tanto en procesos continuos como discontinuos, y bajo distintas condiciones. Sin embargo, es común en las aguas residuales industriales la presencia de varios colorantes de distinta naturaleza, por lo que se consideró necesario ampliar este estudio a otros colorantes. Los colorantes azoicos son los más empleados en el ámbito industrial, destacando dentro de ellos los colorantes reactivos debido a su alta solubilidad y su fácil aplicación. Además, son contaminantes especialmente tóxicos y de baja biodegradabilidad, por lo que es fundamental su eliminación antes del vertido del efluente industrial. Por este motivo, se decidió llevar a cabo experimentos de adsorción de distintos colorantes reactivos sobre el carbón MCSG60, tanto en discontinuo como en continuo. Los colorantes reactivos seleccionados fueron: *Naphthol Blue Black* (NBB), *Reactive Black 5* (RB5) y *Remazol Brilliant Blue R* (RBBR). De forma análoga a los estudios anteriores, se analizó la influencia del pH, la cinética del proceso, la isoterma a temperatura ambiente y la influencia de la fuerza iónica. Los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos se muestran a continuación en este apartado de la memoria.

4.2.4.1. Cinética.

En la figura 4.55 se aprecia que la cinética del proceso de adsorción de los colorantes reactivos sobre el carbón MCSG60 es rápida en todos los casos. Esto es debido a que se trata de un material fundamentalmente mesoporoso y macroporoso, con una distribución de tamaño relativamente estrecha y centrada en 100 Å (figura 4.39). De esta forma, casi todos los poros del material tienen un diámetro mucho mayor que el tamaño de las moléculas de colorante y las limitaciones de difusión son escasas aun cuando se están adsorbiendo contaminantes de un gran tamaño molecular. (21 x 8 x 4 Å para el NBB, 22 x 10 x 4 Å para el RBBR y 29 x 8 x 7 Å para el RB5).

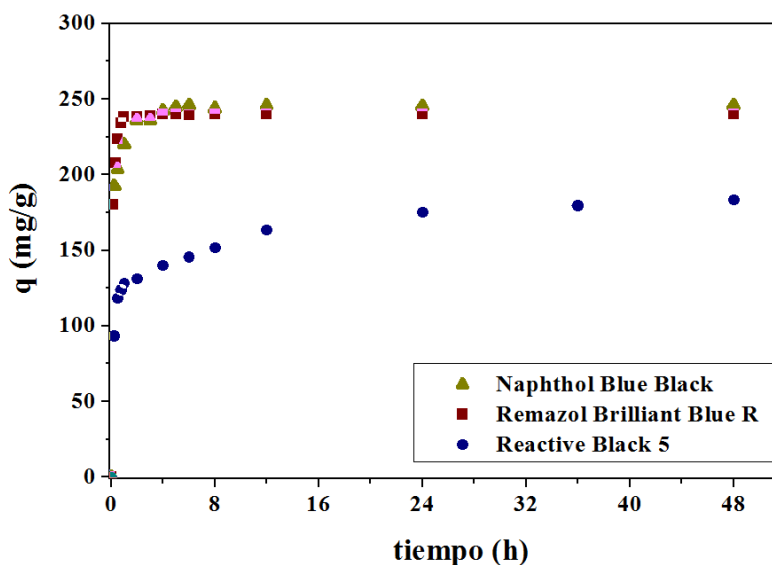


Figura 4.55. Cinética de adsorción de colorantes reactivos sobre MCSG60
 $C_0 = 500 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 7$; $T \approx 20^\circ\text{C}$, $w = 0,01\text{g}$.

La adsorción de RBBR es ligeramente más rápida que la de NBB, mientras que la adsorción de RB5 es mucho más lenta que la de los otros dos colorantes reactivos. Esto es debido al gran tamaño de las moléculas de RB5, que es con diferencia el colorante de mayor peso molecular empleado (992 g/mol frente a 617g/mol para el NBB y 627g/mol para el RBBR). De este modo, en el caso de RB5 el equilibrio no se alcanza hasta las 48 horas, por lo que para garantizar que siempre se trabaja en condiciones de equilibrio se seleccionó un tiempo de operación de 120 horas.

4.2.4.2. Influencia del pH.

Se realizaron experimentos de adsorción de los distintos colorantes reactivos (NBB, RB5, RBBR) con disoluciones de distinto pH inicial y se observó que esta variable no tiene una influencia significativa sobre la capacidad de adsorción. De este modo, en el intervalo de pH estudiado tan solo se aprecia una ligera disminución de la capacidad de adsorción de NBB al aumentar el pH de 3 a 11, que resulta inferior al 20% del total, mientras que en el resto de colorantes (RB5 y RBBR) no se aprecia variación alguna (figura 4.56).

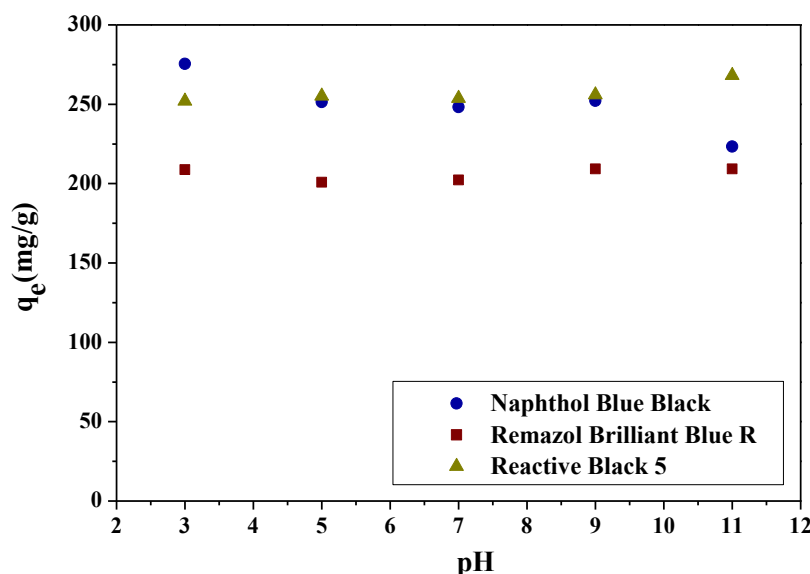


Figura 4.56. Influencia del pH en la adsorción de colorantes reactivos sobre MCSG60

$C_0 = 500 \text{ mg/L}$; $t = 120 \text{ h}$; $T \approx 20^\circ\text{C}$, $w = 0,01\text{g}$.

El hecho de que el pH no influya en la capacidad de adsorción indica que las interacciones electrostáticas no desempeñan un papel significativo en el proceso y que las fuerzas de Van der Waals son las responsables de la adsorción de los colorantes reactivos sobre el carbón MCSG60, de forma similar a la adsorción de azul de metileno. Por motivos operacionales se decidió trabajar en el resto de experimentos a pH neutro.

4.2.4.3. Isotermas a temperatura ambiente.

4.2.4.3.1. *Naphthol Blue Black.*

En la figura 4.57 se muestra la isoterma de adsorción de NBB sobre MCSG60 a temperatura ambiente ($T \approx 20^\circ\text{C}$) y en ella se aprecia que la capacidad de adsorción aumenta a la vez que lo hace la concentración en el medio hasta que se alcanza un valor máximo ($q_{e,\text{max}} \approx 210 \text{ mg/g}$ para $C_e > 20 \text{ mg/L}$), a partir del cual se mantiene estable. Esta isoterma se corresponde con el tipo H2 de la clasificación de Giles (figura 2.3) y la fuerte curvatura de la isoterma evidencia la gran afinidad que existe entre el colorante y el adsorbente, lo que proporciona al material una alta capacidad para eliminar el colorante incluso a bajas concentraciones.

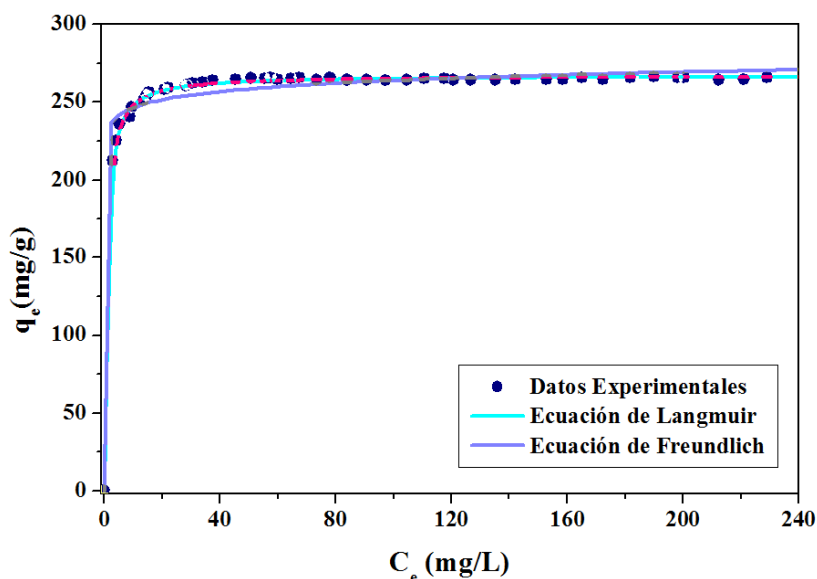


Figura 4.57. **Isoterma de adsorción de NBB sobre MCSG60**
 $C_0 = 300 - 500$ mg/L; $t = 120$ h; $T \approx 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7$; $w = 0,01\text{g}$.

En la figura 4.57 también se puede observar que para el ajuste de este tipo de isothermas, la ecuación de Langmuir (ecuación 4.5) proporciona unos buenos resultados, obteniéndose como coeficiente de correlación 0,99 (tabla 4.23). También se obtienen buenos resultados al aplicar el modelo de Freundlich (ecuación 4.6), siendo el coeficiente de correlación 0,97 (tabla 4.23).

4.2.4.3.2. *Reactive Black 5.*

Al estudiar la adsorción de RB5 sobre MCSG60 para el mismo intervalo de concentración a temperatura ambiente ($T \approx 20^\circ\text{C}$) se observa que en este caso la capacidad de adsorción aumenta en todo momento a la vez que lo hace la concentración en el medio (figura 4.58), de forma que no se llega a alcanzar la saturación del material. De este modo, la isoterma solo representa en parte la curva de adsorción del RB5 sobre MCSG60 y se corresponde con el tipo H1 de la clasificación de Giles (figura 2.3), donde la monocapa no ha sido todavía completada. Al igual que en el caso anterior, la fuerte curvatura de la isoterma evidencia la gran afinidad que existe entre el colorante y el adsorbente, lo que vuelve a demostrar que el carbón MCSG60 posee una alta capacidad para eliminar colorantes reactivos incluso a bajas concentraciones.

Al llevar a cabo el ajuste de la isoterma a distintos modelos, se observó que el modelo de Langmuir (ecuación 4.6) no ajusta bien los datos experimentales ($R^2 = 0,89$), mientras que la ecuación de Freundlich (ecuación 4.7) permite obtener mejores resultados ($R^2 = 0,98$).

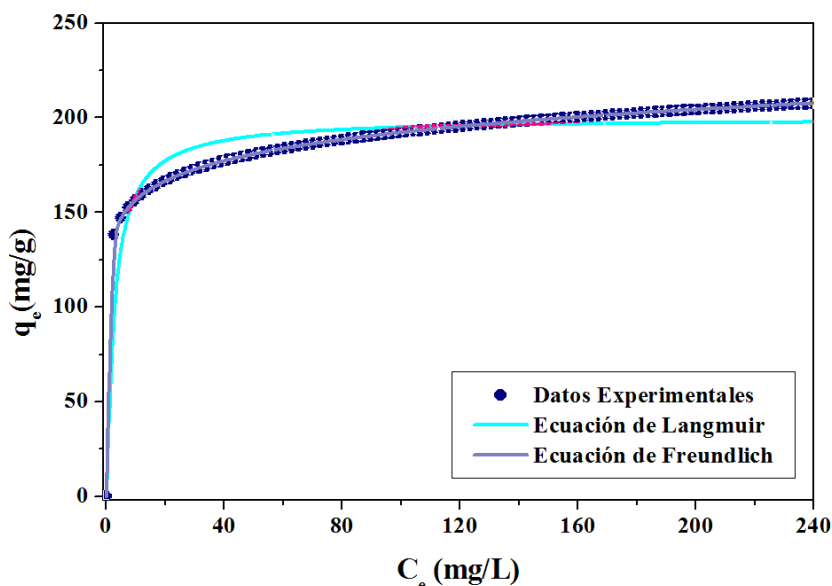


Figura 4.58. **Isoterma de adsorción de RB5 sobre MCSG60**
 $C_0 = 300 - 500 \text{ mg/L}$; $t = 120 \text{ h}$; $T \approx 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7$; $w = 0,01\text{g}$.

4.2.4.3.3. *Remazol Brilliant Blue R.*

La isoterma de adsorción de RBBR sobre MCSG60 a temperatura ambiente ($T \approx 20^\circ\text{C}$), que se muestra en la figura 4.59, se corresponde con el tipo H2 de la clasificación de Giles (figura 2.3), puesto que la capacidad de adsorción aumenta al hacerlo la concentración hasta que se alcanza un máximo y a partir de esa concentración permanece constante, momento en que la monocapa ha sido completada.

Para el ajuste de esta isoterma, pueden también emplearse la ecuación de Langmuir (ecuación 4.5) y la de Freundlich (ecuación 4.6), obteniéndose buenos ajustes a los resultados experimentales (figura 4.61). En el caso de la primera ecuación el índice de correlación es 0,95 y en el caso de la segunda es 0,99 (tabla 4.23).

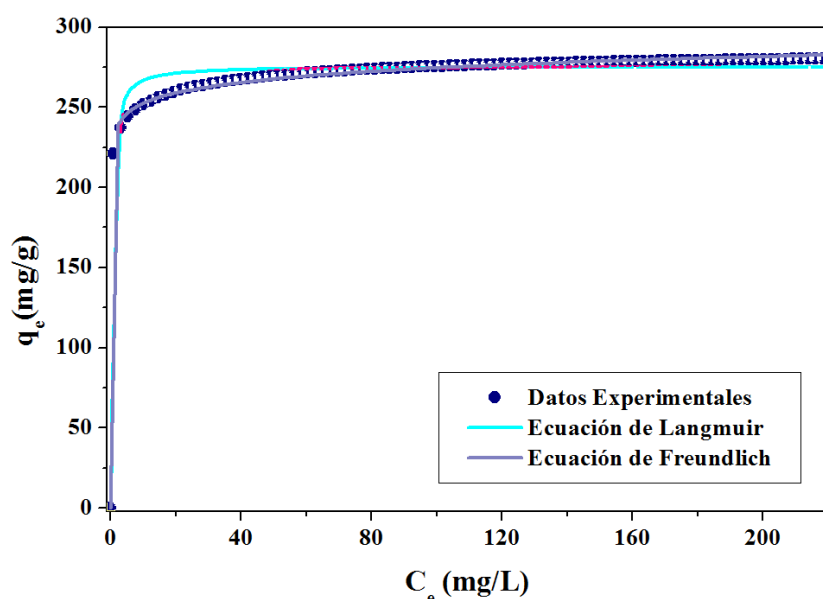


Figura 4.59. Isoterma de adsorción de RBBR sobre MCSG60
 $C_0 = 300 - 500 \text{ mg/L}$; $t = 120 \text{ h}$; $T \approx 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7$; $w = 0,01\text{g}$.

Tabla 4.23. Parámetros del ajuste a distintos modelos de las isotermas experimentales.

Colorante	Ecuación	Parámetros		R^2
NBB	Langmuir	$q_{\text{sat}} = 267 \text{ mg/g}$	$b = 1,31$	0,999
NBB	Freundlich	$K_F = 230 \text{ mg/g}$	$n = 33,9$	0,974
RB5	Langmuir	$q_{\text{sat}} = 200 \text{ mg/g}$	$b = 0,40$	0,890
RB5	Freundlich	$K_F = 128 \text{ mg/g}$	$n = 11,3$	0,978
RBBR	Langmuir	$q_{\text{sat}} = 276 \text{ mg/g}$	$b = 3,09$	0,955
RBBR	Freundlich	$K_F = 232 \text{ mg/g}$	$n = 27,6$	0,996

En los datos de la tabla 4.23 puede observarse que en todos los casos la isotermas son favorables, ya que el parámetro adimensional n_F es siempre mayor que la unidad. Además, todos los valores obtenidos son muy elevados, por encima de diez, por lo que puede considerarse que el carbón sintetizado es un excelente adsorbente para los colorantes estudiados (Hamdaouia, 2007).

4.2.4.4. Adsorción en lecho fijo.

A pesar de que las isotermas de adsorción permiten evaluar el potencial como adsorbente de un material para un adsorbato, es necesario llevar a cabo estudios de adsorción en continuo previos para analizar la posible implantación del proceso.

Para ello, se llevaron a cabo experimentos de adsorción en lecho fijo a pequeña escala mediante una micro-columna de vidrio de 10 cm de longitud y 0,5 cm de diámetro interno. Esta columna fue llenada con 0,25g del carbón MCSG60 soportado sobre bolas de vidrio y lana de vidrio (inertes frente a los colorantes empleados).

Al interior de la columna se bombeó, por flujo ascendente, un caudal de 1ml/min de la correspondiente disolución de colorante, y se midió de forma periódica la concentración a la salida mediante una celda de flujo colocada en el interior de un espectrofotómetro.

Las concentraciones de las disoluciones empleadas fueron: 40mg/L para NBB, 55mg/L para RB5 y 100mg/L para RBBR. Estos valores fueron seleccionados con el objetivo de trabajar a la máxima concentración de entrada que es posible medir sin saturar el espectrofotómetro a una longitud de onda próxima al máximo para cada colorante reactivo.

Los experimentos se llevaron a cabo hasta que se hubo alcanzado al menos el 90% de la concentración inicial, momento en que puede considerarse que el adsorbente está saturado (C_s , t_s).

De este modo, se obtuvieron los resultados que aparecen en las figuras 4.60, 4.61 y 4.62, donde se muestran las curvas de roturas para la adsorción de los diferentes colorantes reactivos empleados sobre el carbón MCSG60.

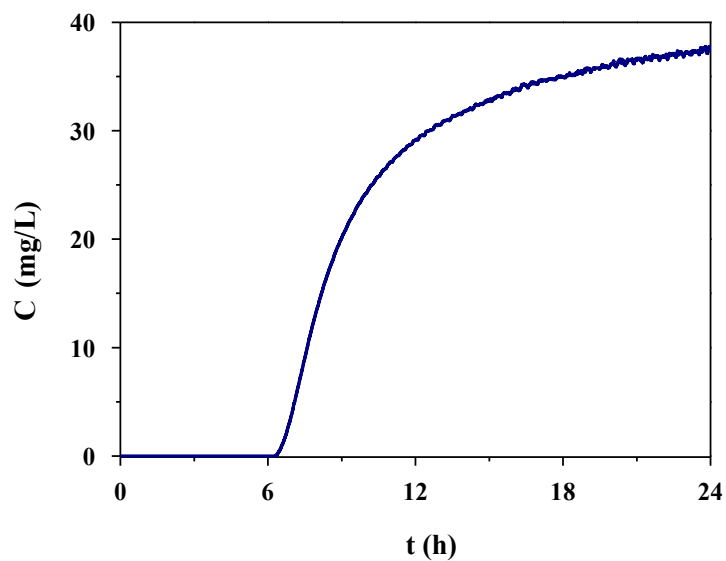


Figura 4.60. Curva de rotura para la adsorción de NBB sobre MCSG60
 $C_0 = 40 \text{ mg/L}$; $T \approx 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7$; $w = 0,25\text{g}$; $Q = 0,06\text{L/h}$

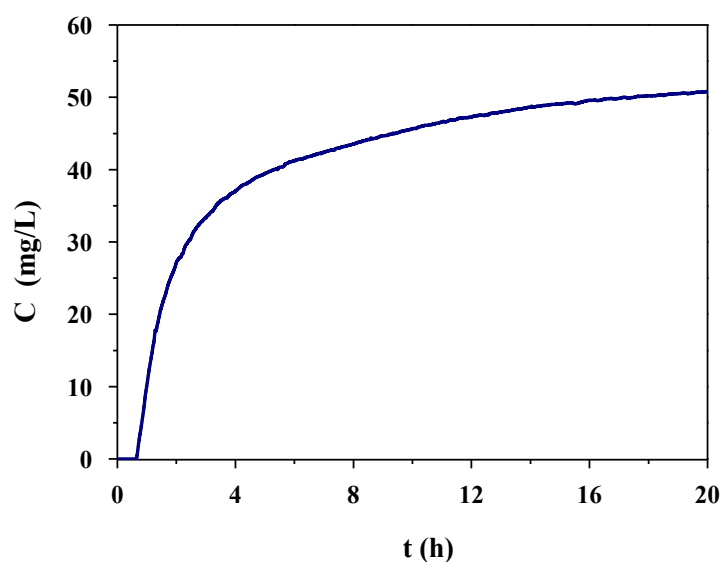


Figura 4.61. Curva de rotura para la adsorción de RB5 sobre MCSG60
 $C_0 = 55 \text{ mg/L}$; $T \approx 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7$; $w = 0.25\text{g}$; $Q = 0,06\text{L/h}$

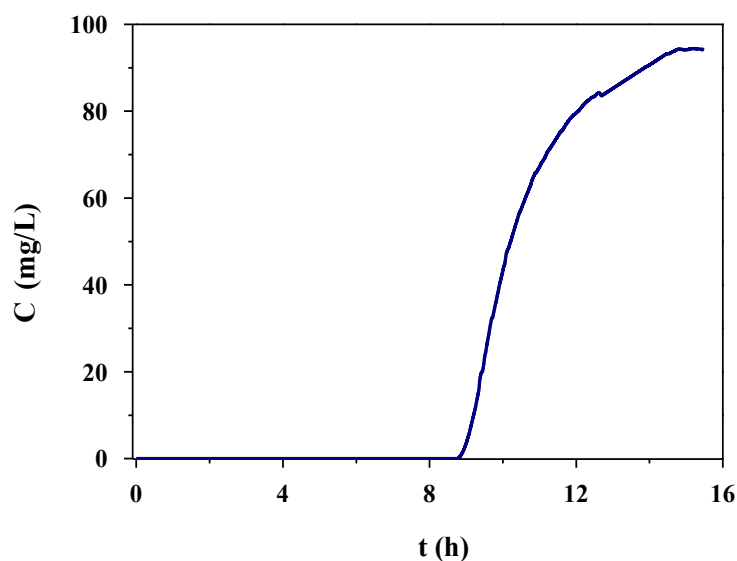


Figura 4.62. Curva de rotura para la adsorción de RBBR sobre MCSG60

$C_0 = 100 \text{ mg/L}$; $T \approx 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7$; $w = 0.25\text{g}$; $Q = 0,06\text{L/h}$

Empleando los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción en lecho fijo se calcularon los parámetros más importantes para el diseño de un proceso: longitud de la zona de transferencia de materia (LZTM), tiempo de rotura (t_r), tiempo de saturación (t_s), capacidad de adsorción del lecho (q_T) y grado de utilización (%U). En el diseño de un lecho fijo es importante minimizar el parámetro LZTM para mejorar el aprovechamiento del lecho, conocer el tiempo de rotura para saber durante cuánto tiempo se puede operar de forma continua en el lecho cumpliendo las especificaciones de salida del efluente, y determinar la capacidad del lecho y el grado de utilización para evaluar la eficacia del lecho en las condiciones de operación seleccionadas para el tratamiento del agua residual. Estos parámetros se muestran en la tabla 4.24.

Tabla 4.24. Parámetros de diseño de adsorción en lecho para los colorantes reactivos empleados sobre el carbón MCSG60.

Colorante	LZTM (cm)	t_r (h)	q_T (mg/g)	U (%)
NBB	3,6	7,0	38	69
RB5	4,7	0,9	9	41
RBBR	1,7	9,2	199	90

Los resultados mostrados en las figuras 4.60, 4.61 y 4.62 y en la tabla 4.24 evidencian que el carbón sintetizado MCSG60 presenta una alta eficacia en el tratamiento de efluentes coloreados mediante columnas de lecho fijo. En todos los casos estudiados la zona de transferencia de materia es corta, se alcanzan altas capacidades de adsorción y un adecuado grado de utilización del lecho. Cabe destacar en particular el caso de la adsorción de RBBR, donde las condiciones de operación seleccionadas fueron muy próximas a las óptimas y se alcanzaron elevadísimas capacidades de adsorción y grados de utilización, y la curva de rotura presenta una zona de transferencia de materia muy corta. Además, al operar en lecho fijo en el caso del RBBR fue posible alcanzar una capacidad de adsorción de 199mg/g, que supone más de un 70% respecto al valor obtenido al operar en discontinuo ($q_e = 276\text{mg/g}$).

Con los colorantes NBB y RB5 también hubiera sido posible alcanzar eficacias tan altas en la adsorción sobre el carbón mesoporoso MCSG60 en lecho fijo si se hubieran optimizado las condiciones de operación; sin embargo, esto conlleva un gran volumen de trabajo y no es necesario para el objetivo de este estudio, que es demostrar que el material no sólo posee un gran potencial como adsorbente de azul de metileno sino también de colorantes de otra naturaleza muy distinta como el RBBR.

4.2.5. Optimización de la síntesis de carbones mesoporosos.

Los carbones mesoporosos son unos adsorbentes con un gran potencial para la eliminación de colorantes debido a su elevada superficie específica y volumen de poro, sus buenas propiedades químicas y el adecuado tamaño de sus poros. Existen numerosas técnicas para la preparación de carbones mesoporosos, pero este trabajo se ha centrado en explorar una de ellas en particular: el método de plantilla propuesto por Ryoo basado en un procedimiento de tres pasos: la infiltración de sacarosa en el interior de una plantilla silíceo, posterior carbonización en atmósfera inerte de la sacarosa, y eliminación final de la plantilla con ácido fluorhídrico. Este método ha sido utilizado por distintos autores para sintetizar carbones mesoporosos empleado diferentes plantillas, pero aún es necesario explorar en mayor profundidad el proceso y optimizar las condiciones de síntesis de estos materiales.

En partes anteriores de este trabajo ha quedado demostrado que es posible sintetizar un carbón mesoporoso que posea una elevada capacidad para la eliminación de colorantes de distinta naturaleza bajo diversas condiciones de operación. En esta se realizó un estudio del proceso de síntesis con la intención de potenciar su capacidad como adsorbente de colorantes y reducir los costes del proceso. Para ello, fueron empleadas distintas muestras de gel de sílice como plantilla y diferentes condiciones de síntesis y se determinó la influencia de las distintas variables de síntesis. De esta forma, fue posible seleccionar a partir de los resultados obtenidos las condiciones óptimas para la síntesis de carbones mesoporosos.

El proceso de síntesis es análogo al descrito anteriormente en el apartado de “materiales y procedimiento” con la diferencia de que se variaron algunos parámetros del proceso como son la plantilla empleada, el número de impregnaciones, la temperatura y tiempo de carbonización, y la relación sacarosa/sílice. Los distintos carbones obtenidos fueron nombrados en función de la plantilla de gel sílice y las condiciones de síntesis empleadas en su síntesis, tal y como se especificó en el apartado de materiales y métodos correspondiente (apartado 3.8.2).

4.2.5.1. Selección de las condiciones de síntesis.

La síntesis de carbones mesoporosos es un proceso que conlleva numerosas etapas, dentro de las cuales existen distintas variables que pueden influir en el material final resultante. Sin embargo, tras un estudio previo se decidió seleccionar tan solo algunas de ellas por considerarlas especialmente relevantes: el número de impregnaciones, el tiempo y la temperatura de la carbonización, el tamaño de las partículas carbonizadas, y la cantidad añadida de sacarosa respecto a la masa de gel de sílice empleada.

Al tratarse de un número considerable de variables se decidió que lo más apropiado era llevar a cabo un diseño experimental para minimizar la experimentación requerida. En este sentido hay distintas alternativas posibles: diseño comparativo, discriminación de efectos principales, superficies de respuesta, factores mixtos, etc.

De entre todos ellos, el más acertado cuando se presentan más de cuatro factores y se desconoce “*a priori*” cuáles son los más relevantes es el diseño Plackett–Burman, que permite reducir la experimentación requerida y es muy eficaz para determinar cuáles son los parámetros más importantes.

Para llevar a cabo un diseño Plackett–Burman tan sólo es necesario realizar un número de experimentos una unidad superior al número de variables, pero presenta la desventaja de que dicho número de experimentos debe ser siempre múltiplo de 4, para garantizar la ortogonalidad de la matriz experimental. Por ello, en este caso fue necesario añadir dos “*factores fantasma*”.

En la tabla 4.25 se muestran los distintos factores estudiados, así como los niveles en que se variaron dichos factores, y en la tabla 4.26 se muestra la matriz experimental y los resultados obtenidos.

Tabla 4.25. Factores y niveles seleccionados en el diseño Plackett–Burman para determinar las condiciones óptimas de la síntesis de carbón mesoporoso.

Código	Factor	Nivel inferior	Nivel superior
A	Temperatura de carbonización	800°C	1000°C
B	Relación másica sacarosa/sílice	1	2
C	Tiempo de carbonización	1h	3h
D	Numero de etapas de impregnación	1	3
E	Tamaño de las partículas carbonizadas	250–500µm	800–1200µm
F	Fantasma 1	-	-
G	Fantasma 2	-	-

Tabla 4.26. Matriz ortogonal planteada para el diseño experimental propuesto y resultados obtenidos con los carbones sintetizados (respuestas Y1 e Y2).

Muestra	Factores							Respuestas		
	A	B	C	D	E	F	G	Y ₁ q _e (mg/g)	Y ₂ S _{BET} (m ² /g)	Y ₃ q _e /S _{BET} (mg/m ²)
MCPB1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	96	370	0,26
MCPB2	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	167	574	0,29
MCPB3	+1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	131	617	0,21
MCPB4	-1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	32	128	0,25
MCPB5	+1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	96	382	0,25
MCPB6	-1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	50	130	0,38
MCPB7	-1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	238	890	0,27
MCPB8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	221	812	0,27
MCSG60	-	-	-	-	-	-	-	200	650	0,31

Los resultados obtenidos con el diseño Plackett–Burman señalan que las mejores condiciones para la síntesis son las correspondientes al séptimo experimento: mínima temperatura de carbonización (800°C), baja relación másica sacarosa/sílice (1), máximo tiempo de carbonización (3h), menor número de impregnaciones (1) y mayor tamaño de las partículas carbonizadas (800 – 1200 µm). Al comparar este material (MCPB7) con el carbón mesoporoso de referencia (MCSG60) se puede apreciar que la variación en la condiciones de síntesis ha permitido obtener un material con mayor superficie específica (890m²/g frente a 650 m²/g) y mayor capacidad de adsorción de azul de metileno (238 mg/g frente a 200mg/g).

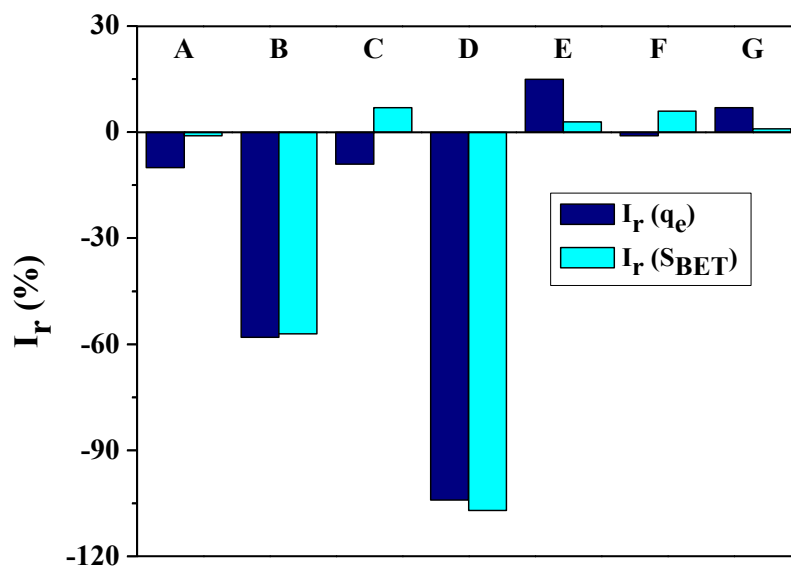
El colorante azul de metileno ha sido empleado en numerosos estudios como “*molécula test*” para estimar la superficie específica de ciertos materiales, debido a la relación directa que existe en numerosos materiales entre la capacidad de adsorción de azul de metileno y la superficie específica del material (Yukselen y Kaya, 2008). En este sentido, se aprecia que el valor de la capacidad de adsorción de azul de metileno referida a la superficie específica del adsorbente empleado es muy similar entre el material de referencia y el carbón mesoporoso obtenido en las mejores condiciones

(0,27mg/m² frente a 0,31mg/m²). Esto es común a casi todas las muestras de carbón sintetizadas, donde a pesar de sus diferencias texturales todas presentan similares capacidades de adsorción al referirlas a su superficie específica, entre 0,2 y 0,3 mg/m². Por tanto, está claro que existe una relación directa entre la capacidad de adsorción de azul de metileno y la superficie específica del material, y esto es debido a que a casi toda la superficie específica del material es accesible a las moléculas de azul de metileno por el gran tamaño de los poros.

Aún más importante que determinar las condiciones óptimas de síntesis es evaluar la relevancia de los distintos parámetros. Para ello, se estimó la influencia de cada factor (I_i), a partir de la suma de las respuestas a nivel superior (y_{i+}) y la suma de las respuestas a nivel inferior (y_{i-}), empleando la ecuación 4.9. Al dividir este valor entre la respuesta media obtenida (115mg/g; 442m²/g) se obtienen las influencias relativas de cada factor, que se muestran en la figura 4.63.

$$I_i = (\sum y_{i+} - \sum y_{i-})/4$$

Ecuación 4.9



A: temperatura carbonización.	B: relación másica sacarosa/sílice.
C: tiempo de carbonización.	D: número de etapas de impregnación.
E: tamaño de partícula.	F y G: factores fantasma.

Figura 4.63. Influencia relativa de los parámetros de síntesis analizados.

Los parámetros de mayor influencia son la relación másica sacarosa/sílice (B) y el número de impregnaciones (D). Los demás factores presentan una influencia mucho menos significativa en el proceso de síntesis. En teoría los factores fantasma (F y G) deberían tener influencias nulas, ya que en realidad no se varía ningún parámetro. Sin embargo, ambos presentan una cierta influencia (inferior al 10%), debido al error asociado a un proceso de síntesis con numerosas etapas consecutivas.

Es evidente que para obtener el mejor adsorbente es necesario emplear una sola impregnación y trabajar con una baja relación másica sacarosa/sílice. Para determinar el valor más conveniente de este parámetro se realizaron experimentos bajo idénticas condiciones experimentales variando sólo la relación másica sacarosa/sílice (tabla 4.27). Se observó que al disminuir la cantidad de sacarosa se produce un incremento en la capacidad de adsorción y en la superficie específica del carbón obtenido. Sin embargo, al trabajar con relaciones másicas inferiores a 3/5 el material obtenido tenía una resistencia mecánica muy baja y no permitía acondicionar adecuadamente el tamaño de partícula para trabajar en lecho fijo. Por ello, se considera que lo más conveniente es trabajar con una relación 4/5, que permite obtener un carbón con una alta capacidad de adsorción (casi un 90% de la máxima obtenida: 280 mg/g) y suficiente resistencia mecánica. Si se compara este material frente al carbón de referencia se observa que se ha incrementado de forma significativa la capacidad de adsorción de azul de metileno (240 mg/g frente a 200 mg/g) debido al aumento de la superficie específica del adsorbente (860 m²/g frente a 650 m²/g).

Tabla 4.27. Capacidad de adsorción de azul de metileno y superficie específica de los carbones obtenidos empleando distintas relaciones másicas de sacarosa/sílice.

Muestra	Relación másica sacarosa/sílice	S _{BET} (m ² /g)	q _e (mg/g)	q _e (mg/m ²)
MC1S	1/5	1200	280	0,23
MC2S	2/5	1100	275	0,25
MC3S	3/5	1000	265	0,27
MC4S	4/5	860	240	0,28
MC5S	5/5	810	220	0,27
MC6S	6/5	660	180	0,27
MCSG60	6/5	650	200	0,31

En la figura 4.64 se muestra la distribución de tamaño de poro correspondiente a cada uno de los carbones mesoporosos obtenidos empleando distinta cantidad de sacarosa y la misma plantilla (SG60F) y demás condiciones experimentales. En ella se observa que todas las muestras obtenidas presentan una distribución bimodal y que al aumentar la cantidad de sacarosa disminuye el tamaño de segundo pico de la distribución de tamaño de poro, desde 250Å en el caso del carbón MC1S hasta 80Å en el caso del carbón MC5S. Esto es debido a que al aumentar la cantidad de sacarosa una mayor porción de los poros es llenada y como consecuencia el carbón obtenido al eliminar la sacarosa presenta mayor porosidad y poros de mayor tamaño.

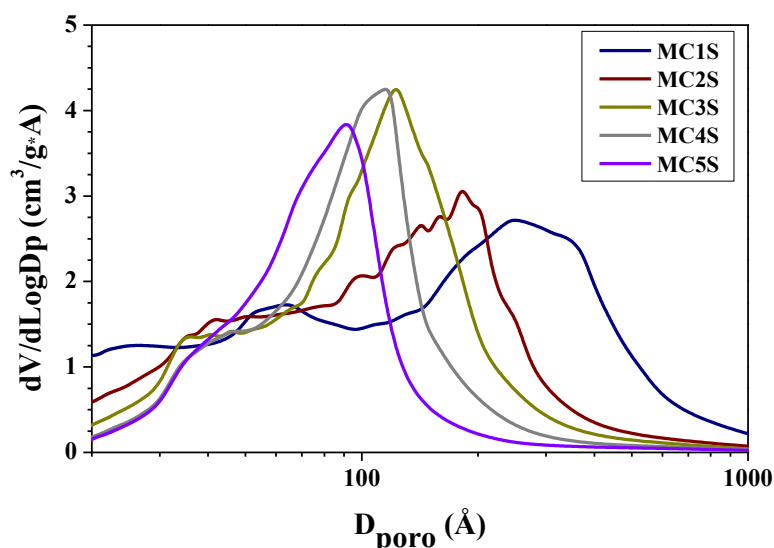


Figura 4.64. Distribución de tamaño de poro de los carbones obtenidos con distinta cantidad de sacarosa, con la misma plantilla y las demás condiciones de síntesis idénticas ($T = 800^\circ\text{C}$; $t = 1\text{h}$; 1 sola etapa de impregnación).

Una vez que se han determinado las condiciones más adecuadas para obtener un buen adsorbente, conviene intentar reducir el coste de la síntesis de dicho adsorbente. En este sentido, las dos variables que más afectan a la economía del proceso son la temperatura y el tiempo de carbonización. Además, estas variables parecen no tener una gran influencia en la propiedades como adsorbente del material sintetizado en el intervalo experimental estudiado previamente (de 800°C a 1000°C y de 1h a 3h, respectivamente). Por ello, se procedió a determinar la mínima temperatura y tiempo de carbonización que permiten obtener un buen material

adsorbente. Para ello, se realizaron experimentos disminuyendo la temperatura de carbonización hasta 500°C y el tiempo hasta 15min. Se ha escogido 500° C como límite inferior para la temperatura de carbonización porque es la mínima necesaria para obtener una completa carbonización, tal y como se aprecia en el análisis por termogravimetría realizado al carbón en la fase de pre-carbonización (figura 4.65), que demuestra que hasta esta temperatura el material sufre una fuerte pérdida de masa al calentarse pero a partir de ella la pérdida es mucho más suave.

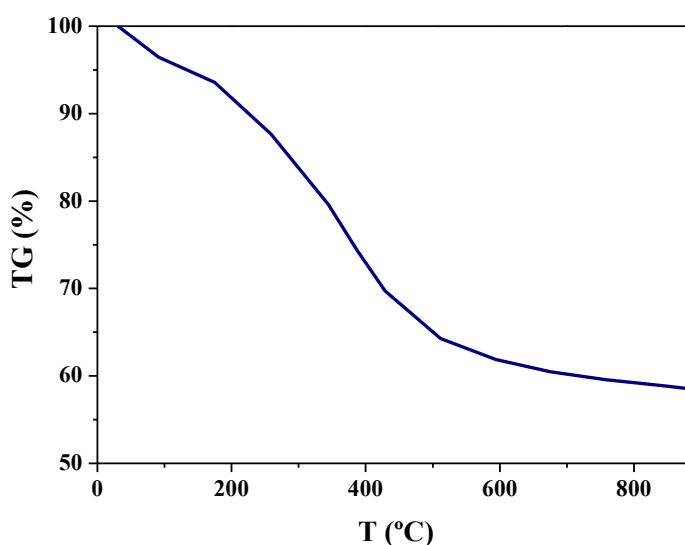


Figura 4.65. Termogravimetría realizada al carbón MCSG60 tras su pre-carbonización.

Los resultados obtenidos al variar los parámetros relativos a la carbonización para reducir el coste de la síntesis se muestran en la tabla 4.28. En ella se aprecia que ambas variables siguen sin tener una influencia significativa sobre la capacidad de adsorción de azul de metileno o la superficie específica del material dentro del intervalo estudiado. Tan solo el experimento llevado a cabo a 500°C muestra peores resultados para ambas variables, por lo que se seleccionará como óptimas condiciones 600°C y 15min. Si se compara este material con el carbón mesoporoso de referencia MCSG60, se observa que además de lograrse una reducción en el coste de la síntesis se ha logrado incrementar de forma significativa la capacidad de adsorción del material (225 mg/g frente a 200mg/g), gracias al aumento de la superficie específica (885m²/g frente a 650m²/g).

Tabla 4.28. Capacidad de adsorción de azul de metileno y superficie específica de los carbones obtenidos a distintas temperaturas (T_{carb}) y tiempos (t_{carb}) de carbonización.

Muestra	Relación másica sacarosa/sílice	T_{carb} (°C)	t_{carb} (min)	S_{BET} (m ² /g)	q_e (mg/g)	q_e (mg/m ²)
MC500T	4/5	500	60	805	210	0,26
MC600T	4/5	600	60	885	225	0,25
MC700T	4/5	700	60	920	225	0,25
MC60t	4/5	800	60	965	230	0,24
MC30t	4/5	800	30	940	230	0,25
MC15t	4/5	800	15	925	230	0,25
MCSG60	6/5	800	120	650	200	0,31

4.2.5.2. Selección del material plantilla.

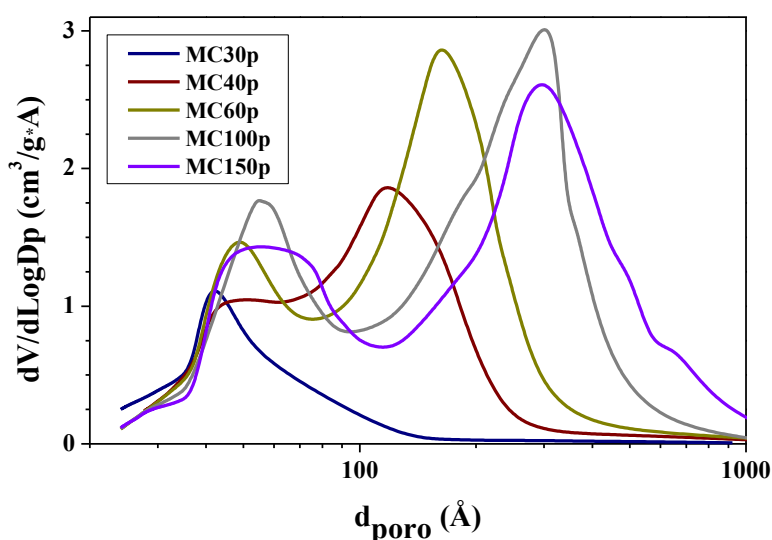
Una vez determinadas las condiciones óptimas para la síntesis de carbones mesoporosos, se analizó en profundidad la influencia de la plantilla empleada. Éste es probablemente uno de los factores más relevantes en las propiedades texturales del carbón mesoporoso que se sintetice, y por este motivo se ha puesto un especial énfasis en su estudio y se realizó un análisis por separado de esta variable.

Para ello, se ha llevado a cabo la síntesis empleando las muestras de gel de sílice de diferente diámetro de poro (30Å – 150Å) y diámetro de partícula (60µm – 730µm), que aparecen enumeradas en la tabla 4.29. El procedimiento de síntesis empleado fueron las condiciones óptimas deducidas a partir del diseño factorial Plackett–Burman realizado, es decir, se trabajó empleando una impregnación con una relación másica sacarosa/sílice de 1 y una temperatura de carbonización de 800°C durante 3 horas (muestra MCPB7). Las plantillas empleadas fueron suministradas por Sigma–Aldrich, a diferencia de la empleada en la optimización de las condiciones de síntesis que fue suministrada por Fluka y es la misma que se utilizó en la síntesis del carbón mesoporoso de referencia MCSG60.

Tabla 4.29. Listado de los carbones mesoporosos sintetizados y las plantillas empleadas.

Muestra	Plantilla de SG	$d_{\text{poro SG}} (\text{\AA})$	$D_{\text{partícula SG}} (\mu\text{m})$	$V_{\text{poro SG}} (\text{cm}^3/\text{g})$
MC30p	SG30p	30	130 – 250	0,40
MC40p	SG40p	40	130 – 250	0,68
MC60p	SG60p	60	130 – 250	0,75
MC100p	SG100p	100	130 – 250	0,99
MC150p	SG150p	150	130 – 250	1,15
MC95P	SG95P	60	60 – 130	0,75
MC190P	SG190P	60	130 – 250	0,75
MC335P	SG335P	60	250 – 420	0,75
MC575P	SG575P	60	420 – 730	0,75

El estudio comenzó variando el diámetro de poro de la plantilla empleada y analizando los carbones obtenidos mediante las isotermas de adsorción–desorción de N_2 a 77K. En la figura 4.66 se muestra la distribución de tamaño de poro en los carbones mesoporosos obtenidos y en ella se observan dos picos: uno en el entorno de $40\text{\AA} - 60\text{\AA}$ y otro para poros de mayor tamaño, en $100\text{\AA}-400\text{\AA}$, en función de la plantilla empleada, de forma que el material posee una porosidad jerarquizada.

**Figura 4.66. Distribución de tamaño de poro de los carbones mesoporosos obtenidos empleando plantillas de gel de sílice de distintos tamaño de poro.**

En la figura 4.66 se aprecia que el tamaño de poro de este segundo pico se incrementa cuando lo hace el tamaño de poro de la plantilla empleada, y está presente en todas las muestras excepto en la obtenida usando gel de sílice con un tamaño de poro de 30Å, donde en la distribución de tamaño de poro sólo aparece un pico correspondiente a 40Å. También se aprecia que al aumentar el tamaño de poro el primero se desplaza ligeramente hacia mayores tamaños de poro (desde 40Å hasta 60Å) y en ambos se hace más ancha la distribución de tamaño de poro.

Para comprender en profundidad el proceso de síntesis de los carbones mesoporosos, se analizaron y compararon muestras de un mismo carbón tomadas en las distintas etapas del proceso de síntesis: antes de la carbonización (pre-carbonizada), después de la carbonización (carbonizada) y tras la eliminación de la plantilla (sin plantilla). Se ha seleccionado el carbón obtenido de la plantilla de gel de sílice de referencia de Fluka (SG60F) en las condiciones óptimas de operación (MCPB7).

Al comparar las principales características texturales de dicho carbón en distintas etapas del proceso (tabla 4.30) se observa que tras la pre-carbonización el material presenta una baja superficie específica y un bajo volumen de poros, debido a que los poros de la plantilla de gel de sílice han sido rellenados con materia carbonosa. Al llevar a cabo el proceso de carbonización se generan una nueva porosidad como consecuencia de la pérdida de masa asociada al proceso, aumentando la superficie específica y el volumen de poro. Sin embargo, el aumento más significativo se produce al eliminar la plantilla de sílice, de forma que la superficie específica se duplica y el volumen de poro es hasta cinco veces mayor.

Tabla 4.30. Propiedades texturales del PB7 en distintas etapas de la síntesis.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_{poro} (cm ³ /g)	d_{poro} (Å)
Plantilla	440	0,75	69
Pre-carbonizada	200	0,189	40
Carbonizada	350	0,350	50
Sin plantilla	550	1,43	50 / 170

En la figura 4.67 se muestra la distribución de tamaño de poro de las muestras en las diferentes etapas del proceso de síntesis, incluyendo la plantilla sílicea empleada. En ella se aprecia que en las muestras, previamente a la eliminación de la plantilla, la distribución de tamaño poro es estrecha y centrada en 40–50 Å, mientras que una vez eliminada la plantilla la distribución de tamaño se vuelve mucho más amplia (desde 30 Å hasta 80 Å). Esto indica que los poros de menor tamaño se originan como consecuencia del proceso de carbonización de la matriz carbonosa y tienen todos un tamaño próximo a 40–50 Å, mientras que los poros de mayor tamaño se producen debido a la eliminación de la plantilla de gel de sílice y tienen un diámetro algo superior y menos homogéneo, llegando a ser de hasta 100 Å en algunos casos. Esto se corresponde con el hecho de que el material de partida es amorfo y no presenta ningún tipo de ordenamiento, de forma que, al igual que presenta poros de distinto tamaño, no tiene un espesor de pared único. Estas diferencias en el espesor de pared pueden dar lugar a una distribución más amplia del tamaño de poro en el carbón obtenido.

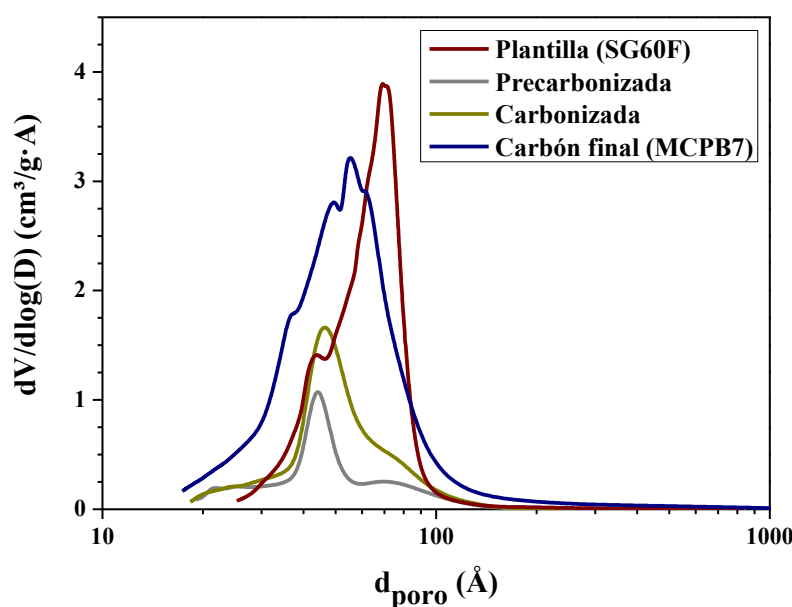


Figura 4.67. Distribución de tamaño de poro del carbón MCPB7 en distintas etapas de la síntesis.

Los resultados mostrados en la figura 4.67, aunque permiten comprender mejor el proceso de síntesis de los carbones mesoporosos, no explican la presencia de una distribución bimodal en los materiales obtenidos con gel de sílice de Sigma–Aldrich de tamaño de poro igual o superior a 40\AA , puesto que en el carbón mesoporoso MCPB7 procede de la gel de sílice de referencia de Fluka (SG60F) y presenta una distribución unimodal. Por ello, se decidió analizar también el proceso de síntesis de un carbón mesoporoso procedente de una plantilla de gel de sílice de Sigma–Aldrich con un tamaño de poro superior a 40\AA y se escogió como plantilla la de mayor diámetro de poro (150\AA). Los resultados obtenidos al estudiar la distribución de tamaño de poro en las distintas etapas del proceso de síntesis se muestran en la figura 4.68.

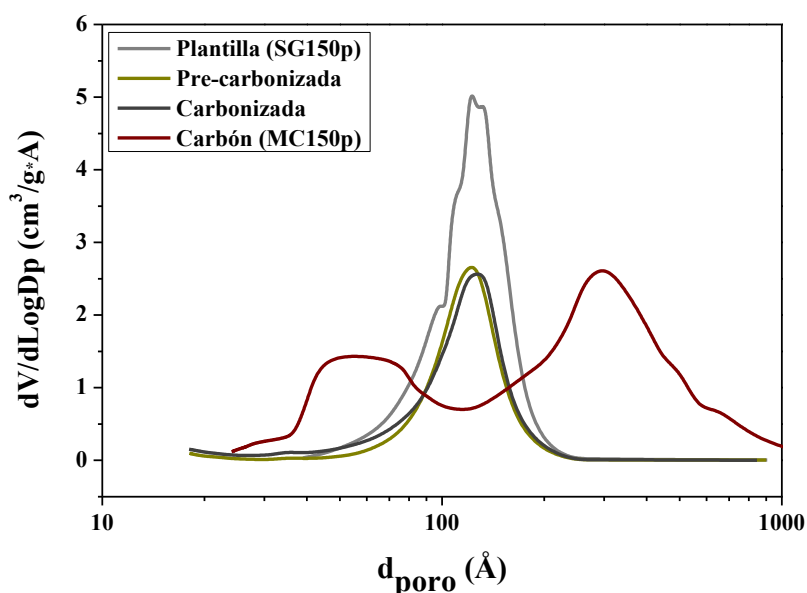


Figura 4.68. Distribución de tamaño de poro del carbón MCPB7 en distintas etapas de la síntesis.

En la figura 4.68 se aprecia que los poros presentes en el material pre-carbonizado y carbonizado tienen el mismo tamaño que los poros de la plantilla silíceica. Esto es debido a que éstos son en realidad la porción de los poros de la plantilla que no han sido llenados en la impregnación con sacarosa. Al eliminarse la plantilla, la presencia de poros vacíos deriva en que la estructura porosa del carbón resultante no sea estable y se produzca el colapso de parte de sus

poros, generando los poros de mayor tamaño (200 Å–400 Å). En cuanto a los poros de menor tamaño (40 Å–80 Å) su tamaño se corresponde con el espesor de la pared de la plantilla de gel de sílice y derivan de los poros que fueron llenados de sacarosa durante la etapa de impregnación. A su formación también contribuye el propio proceso de carbonización que supone una pérdida de masa y la formación de poros de pequeño tamaño en el entorno de 40 Å, como se observó al llevar a cabo la carbonización de una muestra con tan sólo sacarosa (sin plantilla), donde todos los poros obtenidos tienen un tamaño del entorno de 40 Å (figura 4.69).

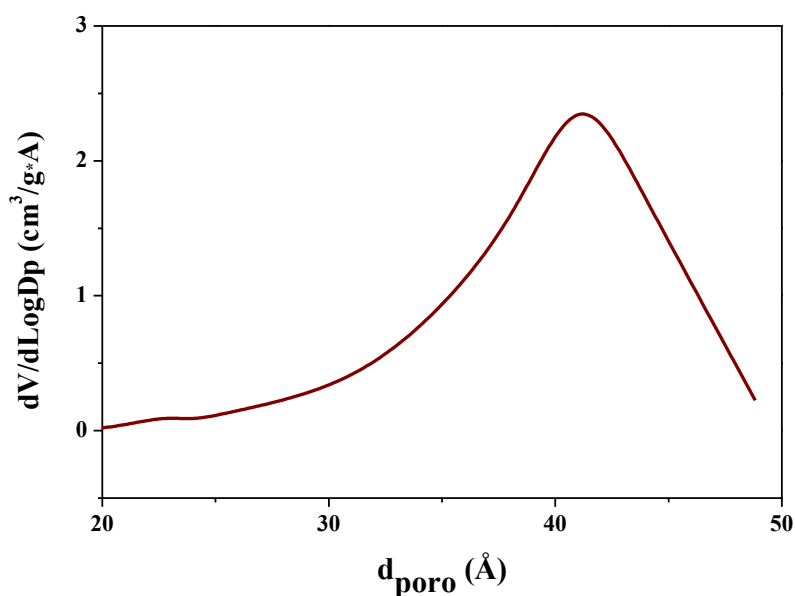


Figura 4.69. Distribución de tamaño de poro del carbón obtenido sin plantilla.

La cuestión principal es entender el motivo por el cual algunas muestras presentan una distribución bimodal de tamaño de poro, aquellas obtenidas a partir de gel de sílice de Sigma–Aldrich con un tamaño de poro igual a superior a 40 Å, mientras que es unimodal en la obtenida a partir del de sílice de Sigma–Aldrich de 30 Å. Para ello, se analizó el volumen total de poros de las plantillas empleadas, que se muestra en la tabla 4.31.

Tabla 4.31. Volumen total de poros de las plantillas de gel de sílice con distintos tamaño de poro medio empleadas para sintetizar carbones mesoporosos.

Plantilla de SG	$V_{\text{poro SG}} \text{ (cm}^3\text{/g)}$
SG30p	0,35
SG40p	0,64
SG60p	0,84
SG100p	0,99
SG150p	1,15
SG60F	0,75

Se puede apreciar que los carbones mesoporosos que presentan una distribución de tamaño de bimodal se corresponden con plantillas de gel de sílice de Sigma–Aldrich con un volumen de poro superior a $0,6\text{cm}^3/\text{g}$. Esto indica que el volumen de sacarosa añadido ($0,7\text{ cm}^3/\text{g}$) no es suficiente para llenar los poros de la gel de sílice y cuando se elimina la plantilla los poros parcialmente llenos colapsan dando lugar a poros de distintos tamaños. Estos poros son de mayor tamaño que los originados por la eliminación de la plantilla de gel sílice y proporcionan al carbón resultante una alta superficie específica y un elevado volumen de poros.

En la tabla 4.32 se muestran las propiedades texturales de los carbones mesoporosos sintetizados empleando plantillas de gel de sílice con distintos tamaño de poro medio. En ella se puede apreciar que las plantilla de gel de sílice con un mayor volumen de poros, que se corresponde con los tamaños medio de poro de 100 Å y 150 Å, son las que dan lugar a los carbones mesoporosos con mayor superficie externa ($S_{\text{BET}} \approx 600\text{ m}^2/\text{g}$) y volumen de poros ($V_{\text{poro}} \approx 1,7\text{ cm}^3/\text{g}$). En estas muestras durante el proceso de infiltración y carbonización de la sacarosa queda un mayor número de poros sólo llenos parcialmente, que posteriormente colapsan al eliminar la plantilla silíceas dando lugar a nuevos poros de gran tamaño.

Tabla 4.32. Propiedades texturales de los carbones mesoporosos sintetizados empleando plantillas de gel de sílice con distinto tamaño de poro medio.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	d _{poro} (Å)	V _{poro} (cm ³ /g)
MC30p	300	40	0,35
MC40p	470	50 / 120	1,04
MC60p	550	50 / 175	1,43
MC100p	605	50 / 320	1,69
MC150p	610	45 / 340	1,74

A continuación, se llevó a cabo la síntesis empleando plantillas con distintos diámetro de partícula, analizando igualmente los carbones obtenidos por medio de isothermas de adsorción–desorción de N₂ a 77K. En la tabla 4.32 se puede observar que el área superficial y el volumen de poros sufren un aumento mucho más ligero al incrementarse el tamaño de partícula, debido a que el aumento que se produce en el volumen de poro de la plantilla de gel de sílice es también mucho más moderado (tabla 4.32). De este modo, se vuelve a verificar el uso de plantillas con un mayor volumen de poros favorece que el carbón sintetizado tenga una mayor superficie específica y volumen de poro, ya que aumenta la cantidad de poros que sólo se llena parcialmente de carbón y que posteriormente colapsan al ser eliminada la plantilla de sílice. Esto da lugar a la formación de nuevos poros de mayor tamaño que contribuyen en gran medida a aumentar la superficie específica y volumen de poros del material.

En todos los casos se obtiene una distribución bimodal del tamaño de poro (tabla 4.33) debido a que el volumen de poro de la plantilla es superior a 0,60cm³/g, por lo que la cantidad de sacarosa añadida no es suficiente para llenar todos los poros y al eliminar la plantilla los poros vacíos provocan el colapso de parte de la estructura porosa del carbón, generándose nuevos poros de mayor tamaño.

Tabla 4.33. Propiedades texturales de los carbones mesoporosos sintetizados empleando plantillas de gel de sílice con distinto tamaño de partícula y volúmenes de poro de dichas plantillas.

Muestra	Plantilla	$V_{\text{poro SG}} (\text{cm}^3/\text{g})$	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$d_{\text{poro}} (\text{\AA})$	$V_{\text{poro}} (\text{cm}^3/\text{g})$
MC95P	SG95P	0,86	590	40 / 160	1,33
MC190P	SG190P	0,84	550	50 / 175	1,43
MC335P	SG335P	0,95	710	50 / 120	1,46
MC575P	SG575P	0,92	710	50 / 110	1,47

El objetivo fundamental de la optimización de la plantilla es obtener un mejor adsorbente para el tratamiento de efluentes coloreados. Por este motivo, es fundamental que, además de caracterizar sus propiedades texturales, se estudie su capacidad de adsorción de algún colorante. En este sentido se seleccionó, como en los estudios anteriores, el azul de metileno como colorante modelo.

A través de estudios realizados anteriormente en la adsorción de azul de metileno sobre el carbón mesoporoso de referencia MCSG60 se sabe que el pH no tiene una influencia significativa (figura 4.43) y la cinética del proceso es muy rápida (figura 4.41). Para fijar unas condiciones de operación iguales para todos los carbones mesoporosos sintetizados, se seleccionó un tiempo de operación de 120 h que garantice trabajar en el equilibrio independientemente de la distribución de tamaño poro del carbón mesoporoso y un pH = 7 para facilitar el procedimiento experimental.

En la figura 4.70 se aprecia que al aumentar el tamaño de poro de la plantilla aumenta la capacidad de adsorción de azul de metileno sobre carbón sintetizado. Este incremento se debe a que el material presenta una mayor superficie específica y volumen de poros disponible para retener el contaminante.

Un comportamiento similar se observa al aumentar el diámetro de partícula de la plantilla, de forma que se produce un ligero incremento en la capacidad de adsorción de azul de metileno sobre el carbón sintetizado (figura 4.71).

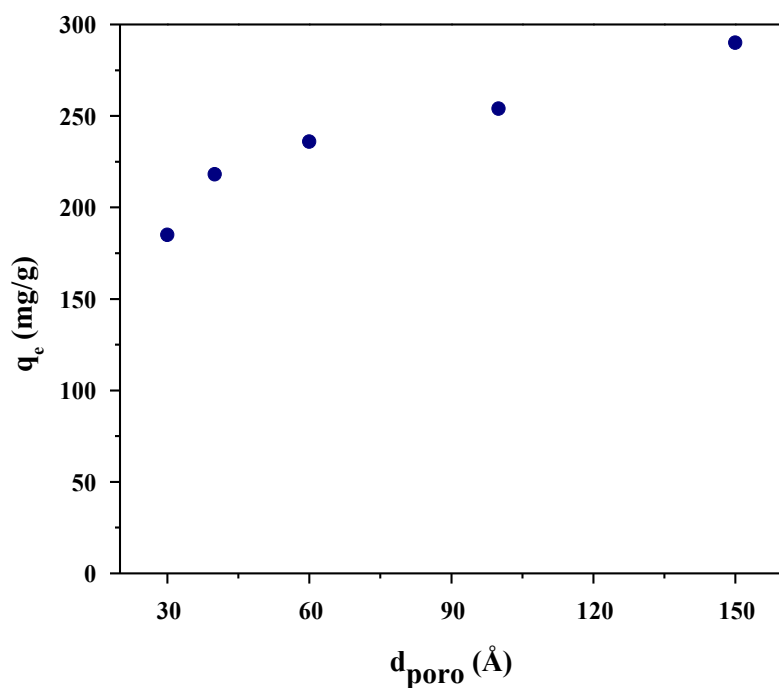


Figura 4.70. Influencia del diámetro de poro de la plantilla en la capacidad de adsorción de azul de metileno sobre el carbón sintetizado. $C_0 = 400 \text{ mg/L}$; $t = 120\text{h}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$; $w = 0,5\text{g}$; $V = 0,5\text{L}$

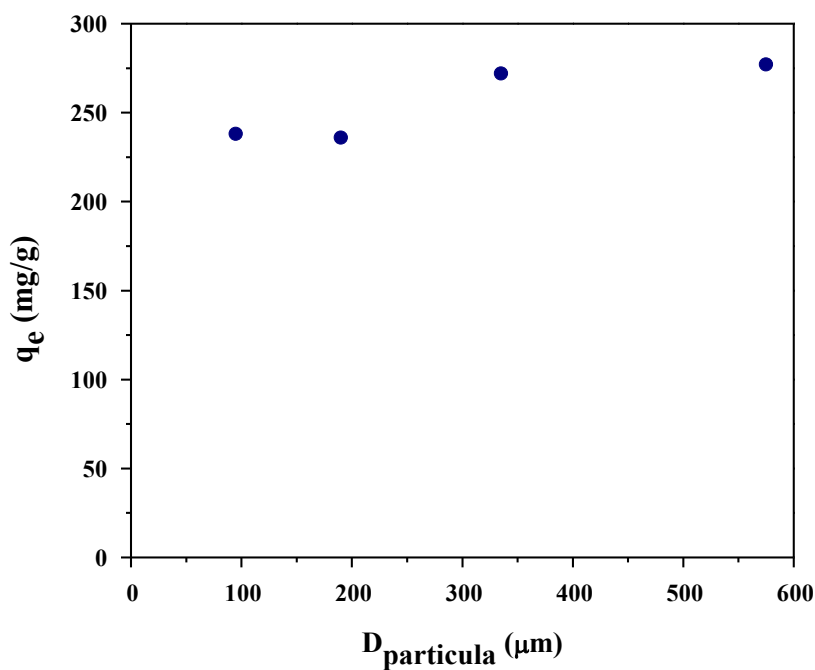


Figura 4.71. Influencia del tamaño de partícula de la plantilla en la capacidad de adsorción de azul de metileno sobre el carbón sintetizado. $C_0 = 400 \text{ mg/L}$; $t = 120\text{h}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$; $w = 0,5\text{g}$; $V = 0,5\text{L}$

A partir de este estudio cabe concluir que la plantilla de gel de sílice idónea para obtener un buen carbón mesoporoso para la adsorción de colorantes sería aquella con el mayor tamaño de poro (150 Å) y el mayor tamaño de partícula (420–730µm). Es importante destacar que todos los carbones sintetizados, a excepción de la muestra MC30p, son excelentes adsorbentes para la eliminación de colorantes, ya que su capacidad de adsorción de azul de metileno es siempre superior a 200mg/g (Yan, 2009). De este modo, y tal como puede apreciarse en la tabla 4.34, los carbones obtenidos a partir de plantilla de gel de sílice de Sigma–Aldrich poseen una capacidad de adsorción de azul de metileno superior a la del carbón mesoporoso de referencia sintetizado con gel de sílice de Fluka (MCSG60).

Tabla 4.34. Capacidad de adsorción de azul de metileno sobre los carbones mesoporosos referida a la masa y a la superficie específica de adsorbente.

Muestra	q_e mg/g	q_e mg/m ²	Cobertura Monomero m ² _{MONOM} /m ² _{SBET}	Cobertura Dímero m ² _{DIMER} /m ² _{SBET}
MC30p	185	0,62	1,4	0,70
MC40p	218	0,46	1,0	0,52
MC60p	236	0,43	1,0	0,49
MC100p	254	0,42	0,9	0,47
MC150p	290	0,48	1,1	0,54
MC95P	238	0,40	0,9	0,45
MC190P	236	0,43	1,0	0,49
MC335P	272	0,38	0,9	0,43
MC575P	277	0,39	0,9	0,44
MCSG60	200	0,31	0,7	0,35

En la tabla 4.34 se puede observar nuevamente la relación existente entre la superficie específica y la capacidad de adsorción de azul de metileno del carbón mesoporoso sintetizado. De este modo, en todos los casos excepto el carbón MC30p, la capacidad de adsorción referida a la superficie específica se encuentra en un intervalo bastante estrecho: 0,4–0,5 mg/m². El motivo de ello es que el tamaño de casi todos los poros de los carbones sintetizados es significativamente mayor que el de las moléculas adsorbidas, por lo que casi todos los poros son accesibles a las moléculas de colorante y casi toda la superficie está disponible para su adsorción.

Si se tiene en cuenta que la molécula de azul de metileno adsorbida ocupa una superficie de 120Å (Avena, 2001), se aprecia que la adsorción del colorante no puede estar produciéndose en forma de monocapa y en forma de monómero, ya que la cobertura es mayor de la unidad en muchas de las muestras sintetizadas (tabla 4.34).

Puesto que al estudiar la isoterma de adsorción del colorante sobre el carbón mesoporoso de referencia MCSG60 (figura 4.46) se observó que esta se produce en forma de monocapa, cabe concluir que la adsorción está teniendo lugar en forma de dímeros. Esto concuerda con el hecho de que el azul de metileno en disolución acuosa siempre se encuentra en dos formas en equilibrio: monómero y dímero (Avena, 2001), motivo por el que otros autores han detectado su adsorción en forma de dímero sobre otros adsorbentes (Bergmann, 1963).

4.2.5.3. Comparación entre distintas fuentes de gel de sílice.

En los estudios para la determinación de las condiciones óptimas para la síntesis de carbones mesoporosos fue empleado como plantilla gel de sílice de Fluka, denominado como SG60F, siendo la misma que se empleó en la síntesis del material de referencia MCSG60 y en la selección de las condiciones óptimas de síntesis. Sin embargo, en los estudios para la selección de la plantilla más apropiada para la síntesis de carbones mesoporosos se recurrió a distintas muestras de gel de sílice de Sigma–Aldrich.

Una de las muestras de Sigma–Aldrich, denominada SG60p, presenta similares características texturales al gel de sílice SG60F, tal y como puede apreciarse en los datos suministrados por la casa comercial y que se muestran en la tabla 4.35.

Tabla 4.35. Características texturales de las muestras de gel de sílice de Fluka y Sigma–Aldrich con tamaño medio de poro de 60Å y de partícula de 130–250 µm (datos de las casas comerciales).

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_{poro} (cm ³ /g)	$d_{\text{poro, medio}}$ (Å)
SG60F	500	0,8	60
SG60p	500	0,8	60

Sin embargo, tal y como se observó en los apartados anteriores de este estudio, los carbones mesoporosos MCPB7 y MC60p, que se obtuvieron cada uno con una de estas plantillas (Fluka y Sigma–Aldrich, respectivamente), muestran algunas diferencias en sus propiedades texturales, a pesar de haber sido sintetizados en similares condiciones (mismo número de impregnaciones y relación másica sacarosa/sílice). En la figura 4.72 se muestran las isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno para dichos carbones mesoporosos y se observa que si bien ambos materiales presentan similares capacidades de adsorción nitrógeno la contribución de los microporos es más importante en el carbón MCSG60 (Fluka) y la de los mesoporos más importante en el carbón MC60p (Sigma–Aldrich), ya que la cantidad adsorbida a presiones parciales inferiores a 0,03 es mayor, siendo el volumen de microporos el doble en la muestra de Fluka (0,04 cm³/g frente a 0,02cm³/g).

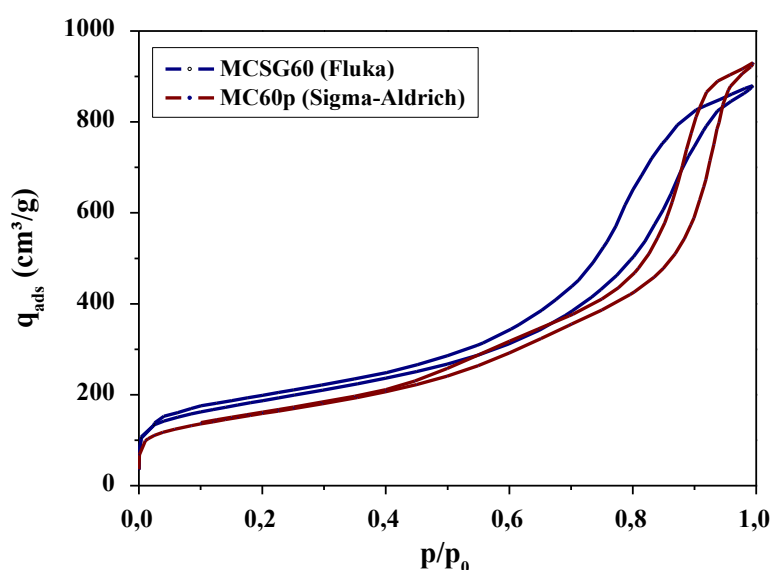


Figura 4.72. Isothermas de adsorción – desorción de N₂ (a 77K) para MCSG60 y MC60p.

La mayor diferencia entre ambas muestras se observa al analizar sus distribuciones de tamaño de poro, que se presentan en la figura 4.73. En ella se puede apreciar que en el carbón de referencia MCSG60 la distribución de poro se halla claramente centrada en 100\AA , mientras que el carbón MC60p presenta una distribución bimodal de tamaño de poro con dos máximos: 50\AA y 160\AA . Por tanto, tan sólo el carbón obtenido a partir de la plantilla de gel de sílice de Sigma–Aldrich presenta una porosidad jerarquizada.

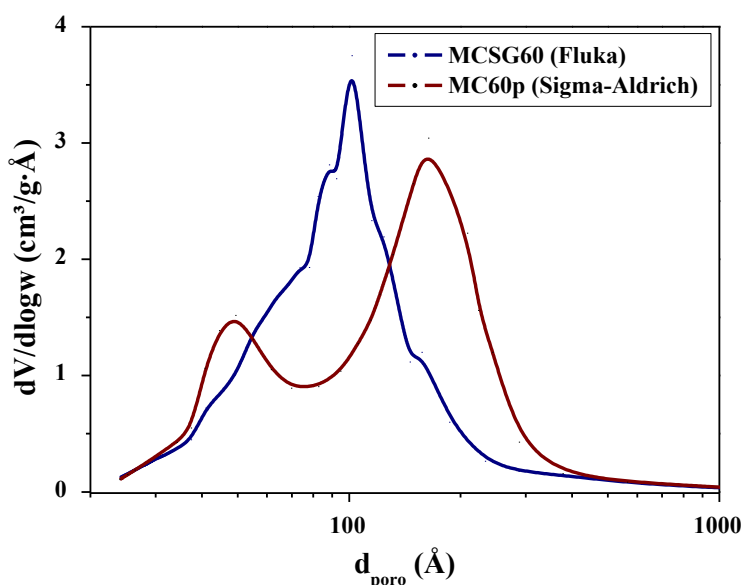


Figura 4.73. Distribución de tamaño de poro obtenida para MCSG60 y MC60p.

Puesto que las grandes diferencias observadas entre los carbones MCPB7 y MC60p no puede ser explicadas por los datos suministrados por las casas comerciales, se decidió evaluar en mayor profundidad las propiedades texturales de las muestras de gel de sílice mediante isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno. En la figura 4.74 se muestran las isothermas obtenidas y se puede apreciar claramente como el volumen de poros es significativamente mayor en la muestra de Sigma–Aldrich ($0,85\text{cm}^3/\text{g}$ frente a $0,75\text{cm}^3/\text{g}$), si bien ambas presentan similares volúmenes de microporos ($< 0,01\text{cm}^3/\text{g}$).

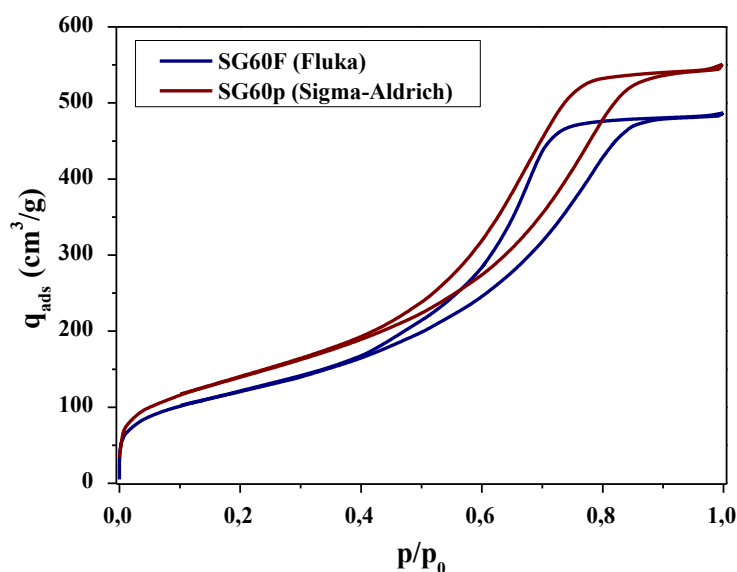


Figura 4.74. Isotermas de adsorción de N_2 de las muestras de gel de sílice de Fluka y Sigma-Aldrich con un tamaño medio de poro de 60\AA y un tamaño de partícula de $130\text{--}250\text{ }\mu\text{m}$.

Al comparar las distribuciones de tamaño de poro de ambas muestras (figura 4.75) se puede apreciar que están centradas en distintos tamaños de poro: 70\AA para la muestra de Fluka y 60\AA en el caso de la de Sigma-Aldrich. Además, la anchura de la distribución de tamaño de poro es mucho mayor en el caso de la muestra de gel de sílice de Sigma-Aldrich. Por estos motivos, el llenado de los poros en la impregnación de sacarosa será diferente en cada una de las muestras.

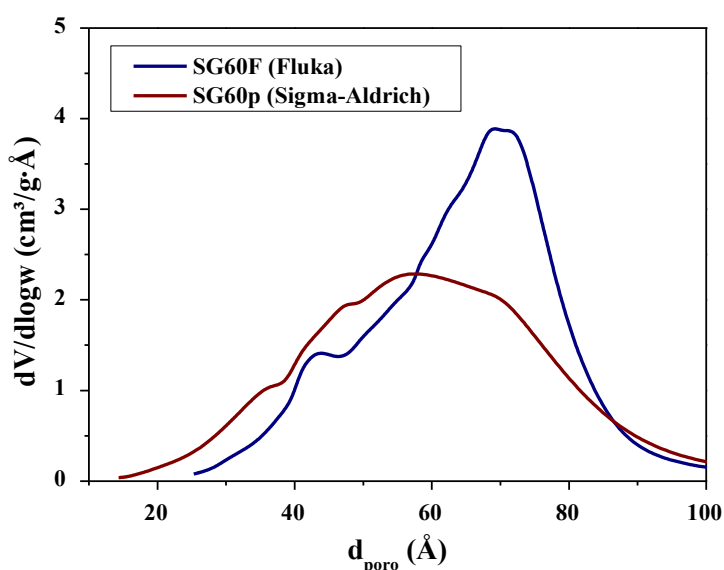


Figura 4.75. Distribución de tamaño de poro de las muestras de gel de sílice de Fluka y Sigma-Aldrich con un tamaño medio de poro de 60\AA y un tamaño de partícula de $130\text{--}250\text{ }\mu\text{m}$.

En la tabla 4.36 se resumen las principales características texturales obtenidas mediante las isothermas de adsorción–desorción de N_2 y se puede apreciar que discrepan de forma significativa con las suministradas por las casas comerciales (tabla 4.36). Además, se observa que el gel de sílice de Sigma–Aldrich presenta mayor superficie específica y volumen de poros, lo que se traduce que en el proceso de impregnación con sacarosa queda una mayor porción de poros vacíos. Serán estos poros vacíos los que den lugar a los poros de mayor tamaño del carbón mesoporoso MC60p y los responsables de que presente una porosidad jerarquizada, a diferencia del carbón MCPB7 obtenido con el gel de sílice de Fluka.

Tabla 4.36. Características texturales de las muestras de gel de sílice de Fluka y Sigma–Aldrich con tamaño medio de poro de 60 Å y de partícula de 130–250 μm (datos de adsorción–desorción de N_2).

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	$d_{poro, medio}$ (Å)
SG60F	440	0,75	69
SG60p	500	0,85	67

Es importante destacar también que entre ambas muestras de gel de sílice existe una gran discrepancia en cuanto al precio. De este modo, el precio de la muestra de Sigma–Aldrich resulta ser el doble que en la muestra de Fluka (130€/kg frente a 60€/kg). Por ello, parece probable que existan otras diferencias más relevantes entre ambas muestras, como pueden ser la presencia de impurezas, el grado de hidrofobicidad, el espesor de las paredes del gel de sílice, etc. Esta última variable influirá de forma clave en las propiedades del carbón mesoporoso sintetizado, ya que las paredes del gel de sílice se convertirán en los “poros” del carbón mesoporoso obtenido mediante el método de réplica. De este modo, el espesor de pared del gel de sílice es también un parámetro fundamental en la estabilidad de la estructura porosa del carbón sintetizado, de forma que si ésta es muy grande es más probable que la estructura colapse y se formen poros de mayor tamaño, como sucede en el caso del carbón obtenido a partir del gel de sílice de Sigma–Aldrich (MC60p).

Puesto que el objetivo de este estudio es obtener un material para adsorción de colorantes, es fundamental comparar la capacidad de adsorción de azul de metileno en ambos carbones. En la tabla 4.37 se aprecia que aunque la capacidad de este colorante es similar en ambos carbones resulta mucho mayor si se refiere a la superficie específica en el carbón sintetizado con gel sílice de Sigma–Aldrich, debido a las ventajas de presentar una porosidad jerarquizada.

Tabla 4.37. Capacidad de adsorción de azul de metileno de los carbones MCPB7 y MC60p.

Muestra	q_e (mg/g)	S_{BET} (m ² /g)	q_e (mg/m ²)
MCPB7	238	890	0,27
MC60p	236	550	0,43

En general, si se comparan los carbones obtenidos a partir del gel de Fluka con los obtenidos a partir de las distintas muestras de gel de sílice de Sigma–Aldrich, se observa que sólo estos últimos presentan porosidad jerarquizada y que su capacidad de adsorción de azul de metileno en relación con su superficie específica se encuentra en torno a 0,4–0,5 mg/m², mientras que en los carbones de Fluka está en torno a 0,3–0,4mg/m² (tablas 4.26, 4.27, 4.28 y 4.37). Sin embargo, la capacidad de adsorción referida a la masa de adsorbente es muy similar en el carbón MCPB7 obtenido a partir de la gel de sílice Fluka ($q_e = 238\text{mg/g}$) y el carbón MC60p obtenido a partir de la gel de sílice de Sigma–Aldrich ($q_e = 236\text{ mg/g}$), mientras que el coste de la plantilla de gel de sílice de Sigma–Aldrich es el doble (130€/kg frente a 60€/kg). Por este motivo, desde el punto de vista de la economía del proceso, es mucho más interesante la síntesis a partir de la plantilla de gel de sílice de Fluka.

4.2.5.4. Síntesis del carbón mesoporoso óptimo.

Finalmente, se ha llevado a cabo la síntesis de un carbón mesoporoso según las condiciones óptimas: empleando gel de sílice de Sigma–Aldrich con un tamaño de poro medio de 150Å y un tamaño de partícula entre 420–730µm como plantilla, y una sola etapa de impregnación con una relación másica sacarosa/sílice de 1 (mejor adsorbente), realizando la carbonización a 600°C durante 15min (menor coste). De esta forma, se ha obtenido la muestra MCopt, que tal y como se aprecia en la tabla 4.38 es la que presenta mayor capacidad de adsorción de azul de metileno ($q_e = 300$ mg/g) debido a su elevada superficie específica ($S_{\text{BET}} = 1000\text{m}^2/\text{g}$) y volumen de poro ($V_{\text{poro}} = 2,30\text{ cm}^3/\text{g}$). De esta forma, al referir su capacidad de adsorción a su superficie específica se obtiene un valor similar al observado en los demás carbones mesoporosos sintetizados ($0,30\text{ mg/m}^2$).

Tabla 4.38. Propiedades texturales y capacidad de adsorción de azul de metileno del carbón mesoporoso obtenido en las condiciones óptimas de síntesis (MCopt).

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	$d_{\text{poro, medio}}$ (Å)	q_e (mg/g)	q_e (mg/m^2)
MCopt	1000	2,30	86	300	0,3

La distribución de tamaño de poro de carbón mesoporoso MCopt, que se muestra en la figura 4.76, permite apreciar que se trata de un material con porosidad jerarquizada, con dos intervalos de tamaño de poro mayoritarios: 50Å–80Å y 200Å–400Å. De este modo, las posibles aplicaciones de este material son muy variadas y en lo que respecta a la adsorción de colorantes permite trabajar con cinéticas muy rápidas aún en el caso de colorantes de gran tamaño, que son los más difíciles de eliminar por adsorción mediante adsorbentes comerciales como el carbón activado.

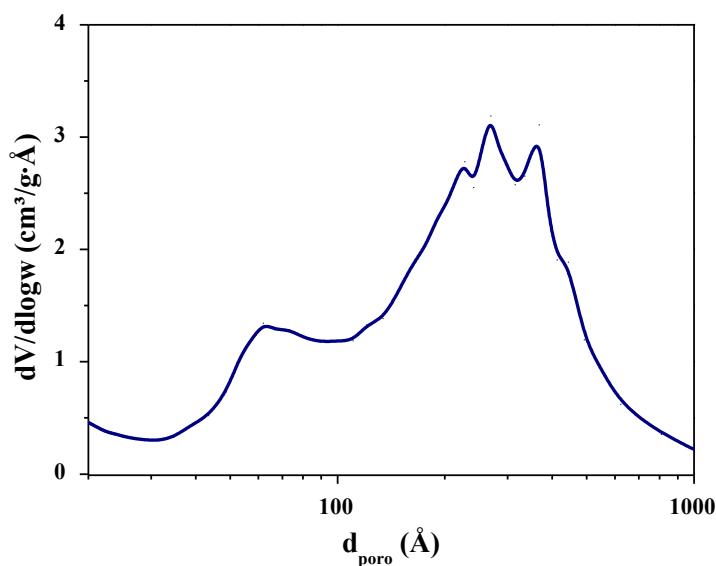


Figura 4.76. Distribución de tamaño de poro (método BJH – KJS) obtenida para MCOpt.

4.2.6. Funcionalización en fase gas de los carbones mesoporosos.

La funcionalización de los carbones mesoporosos se llevó a cabo en una instalación análoga a la empleada para la carbonización pero con flujo vertical en lugar de flujo horizontal del gas inerte (N_2). Se ha empleado el programa de temperaturas y las condiciones que se muestran en la figura 4.77. Estas condiciones de operación fueron optimizadas en estudios previos donde se estudió la influencia de múltiples variables: temperatura máxima, tiempo, relación O_2/N_2 y caudal de gas (Mestanza, 2012).

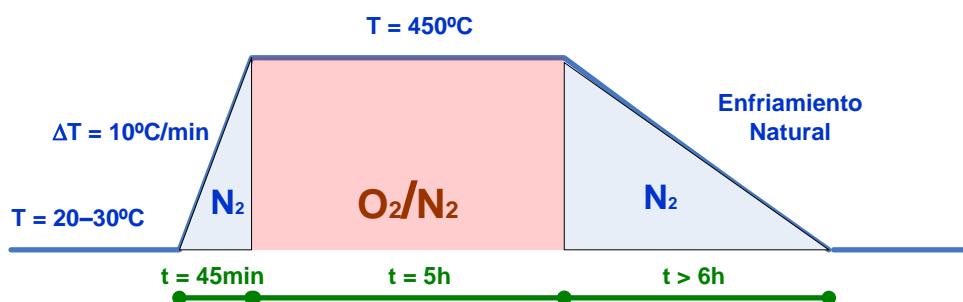


Figura 4.77. Condiciones de operación para la funcionalización en fase gas de los carbones.

Los resultados de la caracterización por isothermas de adsorción–desorción del material tras la funcionalización (MCSG60–O₂) y antes de ella (MCSG60) se muestran en la figura 4.78, donde se observa que tras el proceso de funcionalización se produce un incremento significativo en la capacidad de adsorción de nitrógeno en el material obtenido y que una gran parte de éste es debido al mayor volumen de microporos tras la funcionalización, ya que es mucho mayor la cantidad adsorbida a presiones parciales inferiores a 0,03 en el carbón MCSG60–O₂.

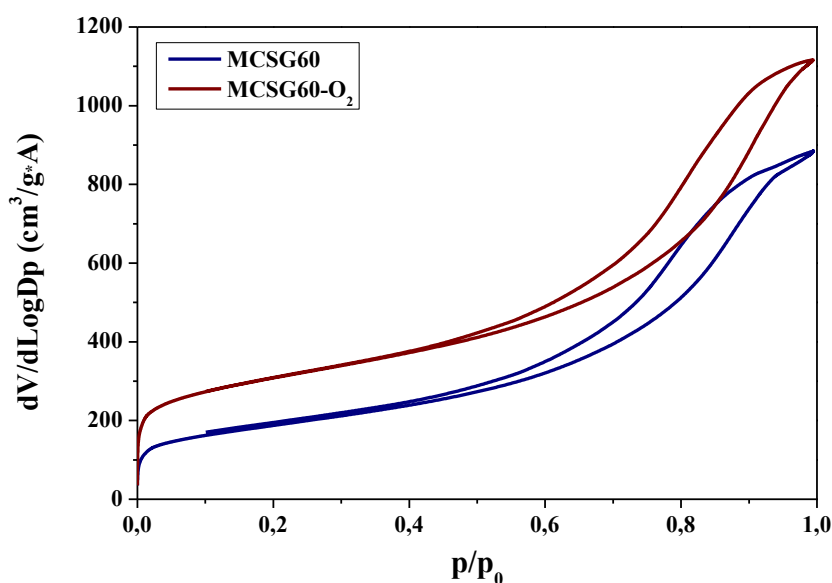


Figura 4.78. Isothermas de adsorción de N₂ del carbón mesoporoso de referencia MCSG60 antes y después de la funcionalización en fase.

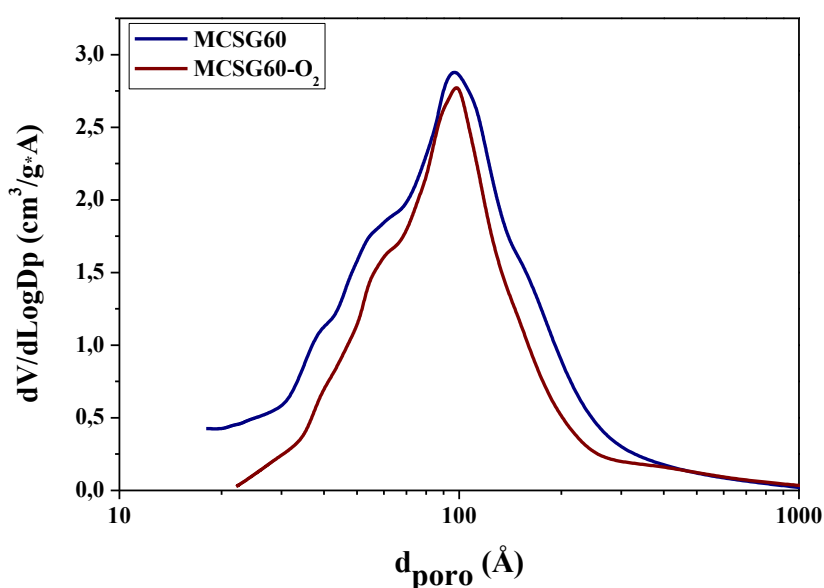
Es importante destacar que la funcionalización promueve en mayor medida el desarrollo de nuevos microporos y por ello se produce un ligero descenso en el tamaño de poro medio del material (desde 81 Å hasta 63 Å). Para apreciar este hecho en la tabla 4.39 se muestran los resultados de la caracterización especialmente enfocados al análisis de los microporos. De esta forma, se muestra la superficie específica y la superficie externa (excluyendo microporos), el volumen total de poros y el volumen de microporos, y diámetro de poro medio.

Tabla 4.39. Propiedades texturales del carbón mesoporoso de referencia MCSG60 antes y después de la funcionalización en fase gas.

Material	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	$V_{\text{microporos}}$ (cm^3/g)	$d_{\text{poro,medio}}$ (\AA)
MCSG60	650	570	1,35	0,045	81
MCSG60-O ₂	1100	780	1,70	0,135	63

En la tabla 4.39 se puede apreciar como el aumento de la superficie BET total (desde $650 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $1100 \text{ m}^2/\text{g}$) es debido al aumento de la superficie externa (desde $570 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $780 \text{ m}^2/\text{g}$) y en mayor medida al aumento de la superficie de microporos. En el caso del volumen de poros también se produce un gran aumento (desde $1,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ hasta $1,70 \text{ cm}^3/\text{g}$) como consecuencia del proceso de funcionalización, pero este aumento es fundamentalmente debido a los mesoporos ya que el volumen de microporos aumenta mucho menos en valores absolutos (desde $0,045 \text{ cm}^3/\text{g}$ hasta $0,135 \text{ cm}^3/\text{g}$). Esto es debido a que la contribución al volumen de poros es mucho mayor en los mesoporos por su mayor relación volumen/superficie.

Al estudiar la distribución de tamaño de poro de poro en el carbón mesoporoso antes y después de la funcionalización (figura 4.79) se aprecia que esta técnica no provoca cambios significativos en la distribución de tamaño de poro.

**Figura 4.79.** Distribución de tamaño de poro del carbón mesoporoso de referencia MCSG60 antes y después de la funcionalización en fase (método BJH + KJS – desorción).

El motivo de que en la figura 4.79 no se observen cambios significativos después de la funcionalización es debido a que la distribución de tamaño de poro fue obtenida empleando el método BJH con la corrección KJS y en él no se tienen en cuenta los microporos formados en el proceso de activación ($d_{\text{poro}} < 20 \text{ \AA}$). Si ésta se analiza empleando el método DFT (*Density Functional Theory*) sí que se observan cambios significativos, tal y como se aprecia en la figura 4.80, puesto que aparece un pico muy marcado en el tamaño de 18 \AA que se corresponde precisamente con los nuevos microporos formados en el proceso de funcionalización. Es importante señalar que el método DFT se aplica a la rama de adsorción de las isotermas de nitrógeno, mientras que el método BJH emplea los datos de la rama de desorción. Por este motivo, el tamaño de poros obtenido en el DFT es mayor el que resulta de los análisis con BJH, de forma que el mayor pico de la distribución se desplaza desde 100 \AA hasta 175 \AA .

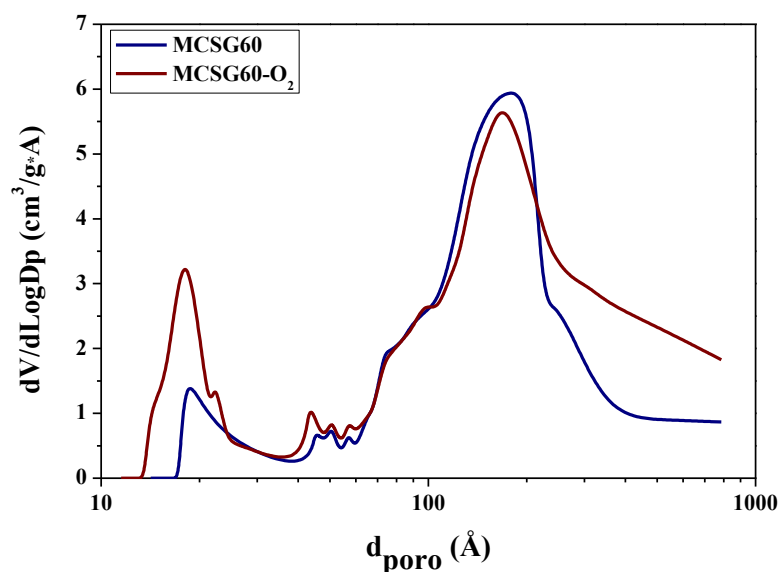


Figura 4.80. Distribución de tamaño de poro del carbón mesoporoso de referencia M CSG60 antes y después de la funcionalización en fase (método DFT – adsorción).

El objetivo de la funcionalización del material es mejorar sus propiedades como adsorbente para la eliminación de colorantes en aguas residuales y para evaluar este aspecto se ha estudiado la adsorción del colorante modelo azul de metileno. En la tabla 4.40 se muestran los resultados obtenidos, observándose un aumento muy significativo en la capacidad de adsorción del material que casi llega a duplicarse. No es posible explicar este aumento sólo por el aumento de la superficie específica del material, ya que al referir la capacidad de adsorción a la superficie específica en lugar de a la masa de adsorbente se aprecia también un incremento significativo. Dicho incremento es aún mayor si se refiere a la superficie externa y de mesoporosos, algo que resulta más acertado teniendo en cuenta que la adsorción del azul de metileno para el tiempo de operación seleccionado apenas tiene lugar en los microporos debida a las fuertes limitaciones al transporte interno en ellos.

Tabla 4.40. Capacidad de adsorción de azul de metileno del carbón mesoporoso de referencia MCSG60 antes y después de la funcionalización en fase.

Material	q_e (mg/g)	q_e (mg/m ²)	q_e (mg/m ² _{meso})
MCSG60	200	0,31	0,35
MCSG60-O ₂	380	0,35	0,48

En la figura 4.81 se muestran los resultados obtenidos al analizar por infrarrojos las muestras de carbón antes de la funcionalización con oxígeno (MCSG60) y después (MCSG60-O₂). En ella se observa la aparición de un nuevo pico a 2360cm⁻¹ (enlace C=O) y un fuerte incremento del pico a 1118cm⁻¹ (enlace C-O en grupos R-COOR' y ROR') (Shamsijazeyi, 2010). Estas diferencias entre ambos espectros de infrarrojos muestran que algunos grupos de la superficie del carbón fueron activados en la funcionalización en fase gas, especialmente los correspondientes a enlaces C=O.

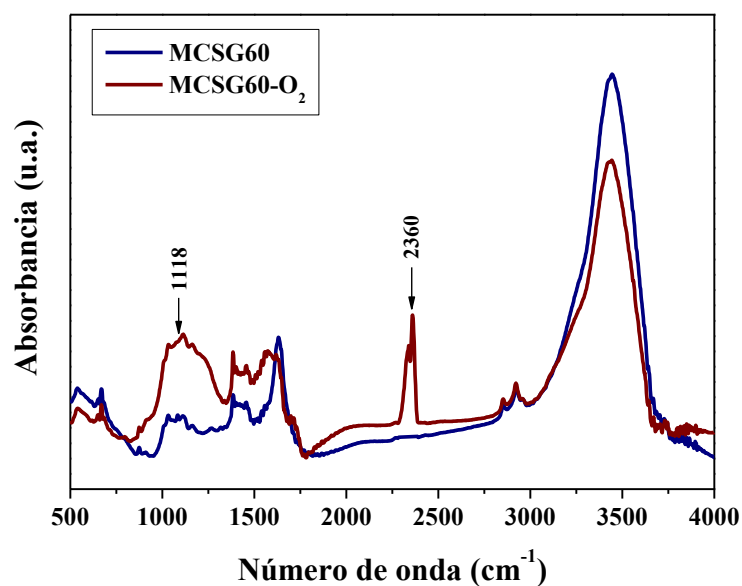


Figura 4.81. Resultados del análisis FTIR del carbón MCSG60- O_2 frente al carbón MCSG60.

De esta forma, la funcionalización contribuye a aumentar el número de grupos superficiales con densidades de carga negativa, lo que favorece las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato, ya que éste es de naturaleza catiónica. Por este motivo, al estudiar la variación con el pH del potencial del zeta del material funcionalizado (figura 4.82), se aprecia que la carga superficial es más negativa y que el punto isoeléctrico del material se encuentra a pH fuertemente ácido ($\text{pH} \approx 1 - 2$). De esta forma, la activación es responsable, junto con el aumento de la superficie externa, del gran incremento en la capacidad de adsorción del azul de metileno que supone el proceso de funcionalización en fase gas sobre el carbón mesoporoso MCSG60.

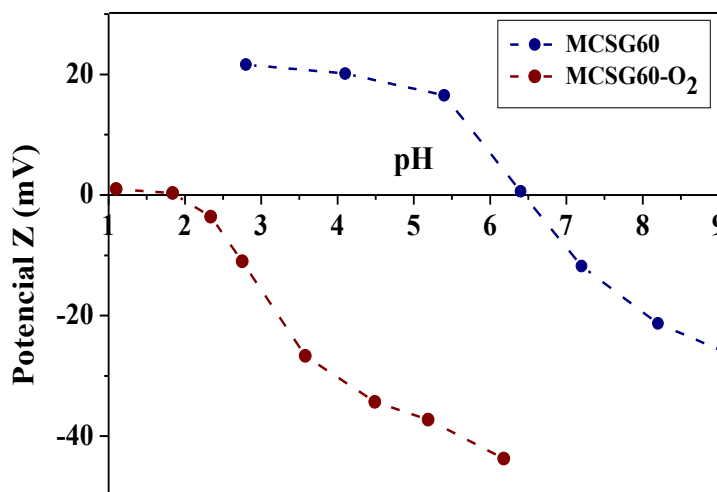


Figura 4.82. Potencial zeta de MCSG60 y MCSG60- O_2 en función del pH.

4.2.7. Ciclos combinados adsorción–oxidación (ADOX).

Los estudios realizados probaron que los carbones mesoporosos sintetizados a partir de gel de sílice presentan una alta capacidad de eliminación de colorantes para el tratamiento de efluentes coloreados de distinta naturaleza. Sin embargo, no se han explorado posibles técnicas de regeneración, lo que cuál es especialmente importante por tratarse de un material con un elevado coste de síntesis.

La regeneración del adsorbente no puede llevarse a cabo empleando agua debido a la fortaleza de los enlaces entre el adsorbente y el adsorbato (isotermas tipo H). Tampoco es posible lograrla por medio de disoluciones ácidas (H_2SO_4) o básicas (NaOH) ya que la adsorción no se produce debido a fuerzas electrostáticas y no depende del pH del medio (figura 4.43). Por este motivo, es necesario recurrir a otros métodos. Esto también se verifica en el caso del carbón activado, con la diferencia de que debido a su menor coste éste se descarta y se trata como residuo una vez que se satura de colorante (Yusof, 2012). En el caso de nuestro material, la regeneración es un aspecto esencial en el proceso para que este resulte económicamente viable, debido al elevado coste del material sintetizado. De esta forma, mediante un método de regeneración eficaz y económicamente competitivo es posible minimizar los costes de operación del proceso de purificación del efluente industrial coloreado y a la vez reducir la producción de residuos, promoviendo un proceso cíclico de utilización del material.

La técnica más empleada para llevar a cabo la regeneración de materiales carbonosos es la regeneración térmica en atmósfera inerte u oxidante. Durante el proceso de calefacción el material se ve sometido a distintas fases: secado, pirólisis y gasificación, que permiten la desorción del adsorbato y regeneración del carbón. Las desventajas de este proceso son el alto consumo de tiempo y energía y el deterioro que se produce en la estructura porosa del material como consecuencia del proceso. De esta forma, el material va reduciendo progresivamente su superficie específica y volumen de poros, perdiendo en cada etapa parte de su capacidad como adsorbente (Qu, 2009).

Por el contrario, la regeneración química permite conservar las propiedades texturales del material y no conlleva costes energéticos significativos. Esta técnica se basa en la desorción de los adsorbatos mediante disolventes en los que tengan una alta solubilidad o en la oxidación de los adsorbatos por medio del uso de agentes químicos para su descomposición. Las desventajas de este proceso son la necesidad de emplear disolventes específicos para cada adsorbato o agentes oxidantes que incrementan el coste del proceso y que hacen necesarias posteriores etapas de tratamiento de los efluentes líquidos (Guo, 2011).

Por estos motivos, se decidió explorar técnicas no convencionales de regeneración, y se seleccionó la oxidación húmeda catalítica ya que dentro del grupo de investigación se está trabajando en esta técnica para el tratamiento de efluentes coloreados con resultados muy interesantes (Ovejero, 2012). De este modo, se buscó la combinación ambas técnicas para afrontar la problemática de los efluentes coloreados, empleando la oxidación húmeda (150°C, 50bar, 8h) para regeneración del adsorbente y su posterior reutilización. La oxidación húmeda se llevó a cabo en un micro-reactor de acero Hastelloy de alta presión con un volumen de 0,1L (D = 5cm), con agitación y control de temperatura.

Para verificar el potencial de regeneración de este material mediante oxidación húmeda se llevaron a cabo ciclos de cinco etapas: adsorción – oxidación – adsorción – oxidación – adsorción (AOAOA). La metodología de trabajo empleada en estos ciclos fue descrita previamente en el capítulo 3 de este estudio: “materiales y procedimiento” y se basa en que después de cada etapa de adsorción el material se filtra, se seca y se somete a oxidación húmeda, para después volver a utilizarse en adsorción tras filtrarlo y secarlo de nuevo. Es importante señalar que en cada una de las etapas del proceso existe una pérdida significativa de masa, de forma que esta disminuye hasta en un 50% entre una etapa de adsorción y la siguiente. Por este motivo, el volumen de efluente tratado en las etapas de adsorción disminuye progresivamente, de forma análoga a la masa de adsorbente, manteniéndose constante la relación entre la masa de adsorbente y volumen tratado: $w/V = 1\text{g/L}$.

En la tabla 4.41 se muestran los resultados obtenidos al realizar un ciclo de AOAOA con el carbón mesoporoso de referencia MCSG60. En ella se aprecia que la primera etapa de oxidación para la regeneración del material tan sólo permite recuperar parte de su capacidad de adsorción, de forma que la capacidad de adsorción en la segunda etapa de adsorción representó tan sólo el 70% respecto a la alcanzada en la primera etapa ($q_{A2} = 0,7 \cdot q_{A1}$). En la segunda etapa de oxidación tampoco se logra una regeneración eficaz del material, y como consecuencia en la tercera de etapa de adsorción la capacidad fue significativamente inferior a la que se observó en las etapas anteriores ($q_{A3} = 0,8 \cdot q_{A2}$).

Tabla 4.41. Capacidad de adsorción de azul de metileno y superficie específica del carbón MCSG60 en distintas etapas de un ciclo de AOAOA

Muestra	q_e (mg/g)	S_{BET} (m ² /g)
MCSG60 – A1	186	651
MCSG60 – A2	146	519
MCSG60 – A3	120	286

En la tabla 4.41 se puede apreciar que la reducción en la capacidad de adsorción fue acompañada de una reducción en la superficie específica del material. Sin embargo, cuando se llevaron a cabo procesos de oxidación húmeda sobre el material “virgen” (sin adsorción), no se produjeron cambios significativos en sus características texturales (tabla 4.42) y por tanto no es la oxidación húmeda lo que reduce la superficie específica. El motivo debe ser que parte del azul de metileno (o productos intermedios de su degradación en la oxidación húmeda) siguen retenidos en la superficie del carbón después de la oxidación húmeda, y bloquean el acceso de nuevas moléculas de adsorbato al interior de los poros.

Con objeto de buscar un proceso de regeneración más eficaz, se impregnó el carbón mesoporoso MCSG60 con níquel, mediante impregnación a humedad incipiente, debido a los buenos resultados obtenidos con este tipo de catalizadores en la línea de oxidación dentro del proyecto ADOX (Ovejero, 2012). Para la impregnación se añadió la cantidad de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ correspondiente para obtener un 3% de Ni en el material final. La impregnación se realizó tal y como se describe en el apartado anterior de este estudio “en materiales y procedimiento”, es decir, añadiendo una disolución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al carbón mesoporoso MCSG60 y sometiendo al material resultante a 200°C durante 24h.

De esta forma, se obtuvo el material denominado como MCSG60Ni, con un 3,1% en peso de níquel y con el que se buscó alcanzar una mayor conversión en la fase de regeneración y la mineralización completa del azul de metileno adsorbido sobre la superficie del material. Los resultados obtenidos al someter a este nuevo material a ciclos combinados de adsorción–oxidación (AOAOA) se muestran en la tabla 4.42, donde se aprecia que es posible mantener intacta su capacidad de adsorción durante las sucesivas etapas de adsorción del ciclo ($q_{A3} = q_{A2} = q_{A1}$). De este modo, queda demostrado que la oxidación húmeda impregnando el carbón mesoporoso previamente con níquel es un mecanismo eficaz de regeneración que permite emplear el adsorbente en etapas sucesivas de adsorción sin un menoscabo significativo en la capacidad de adsorción.

Tabla 4.42. Capacidad de adsorción de azul de metileno del carbón MCSG60 impregnado con Ni en distintas etapas de un ciclo de adsorción – oxidación – adsorción – oxidación – adsorción

Muestra	q_e (mg/g)
MCSG60Ni – A1	187
MCSG60Ni – A2	183
MCSG60Ni – A3	182

4.2.8. Oxidación húmeda según el método Fenton.

4.2.8.1. Síntesis del catalizador para oxidación húmeda Fenton.

Una de las técnicas más empleadas para el tratamiento de efluentes industriales coloreados es la adsorción, debido a su bajo coste y la elevada calidad del efluente. Sin embargo, es una técnica no destructiva, por lo que para la eliminación completa de los colorantes es necesario aplicar otras técnicas como la oxidación. Como consecuencia de los buenos resultados obtenidos con el material impregnado con níquel, se decidió explorar más a fondo las posibilidades de utilizar el carbón mesoporoso impregnarlo con otros metales y así mejorar su eficacia en la eliminación de colorantes.

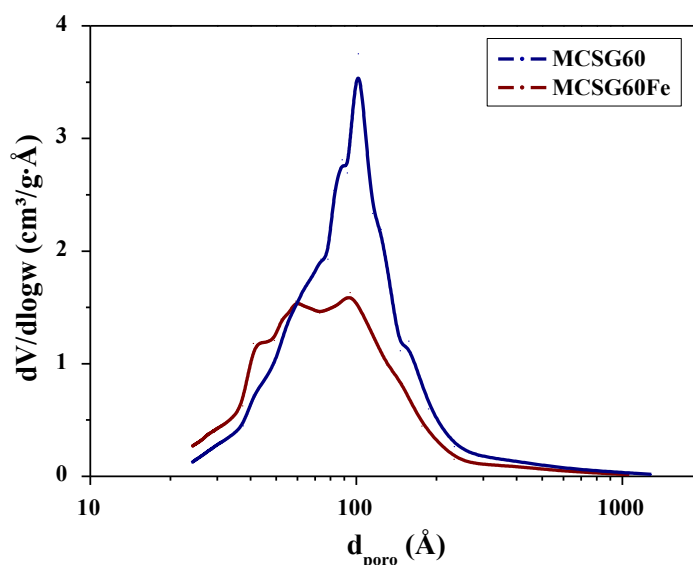
Una de las opciones más atractivas es utilizar materiales carbonosos impregnados con hierro en procesos de oxidación con reacciones tipo Fenton (Duarte, 2013), puesto que se favorece la formación de radicales hidroxilo que oxidan los colorantes. Para la obtención de dicho catalizador se empleó una técnica de impregnación con cloruro férrico (Gu, 2005), con la que se obtuvo un carbón mesoporoso con un alto contenido en hierro que se denominó como MCSG60Fe. El procedimiento empleado, descrito previamente en el capítulo de este estudio titulado “materiales y procedimiento”, se basa en impregnar con hierro el carbón mesoporoso mediante una disolución de cloruro ferroso en agua, añadiendo después hipoclorito sódico y finalmente sosa para incrementar el pH y provocar la precipitación del hierro.

En la tabla 4.43. se muestran las principales propiedades texturales del material obtenido y su contenido en hierro obtenido por fluorescencia de rayos X, así como las propiedades texturales del carbón mesoporoso de partida (MCSG60). En ella se aprecia que el material sigue conservando una alta superficie específica y volumen de poros, así como un elevado diámetro de poro medio, y posee un contenido en hierro del 3% en peso.

Tabla 4.43. Caracterización textural del carbón MCSG60 impregnado con Fe.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	$D_{\text{poro, medio}}$ (\AA)	% en peso Fe
MCSG60	651	1,35	81	—
MCSG60Fe	635	1,01	62	3,04

Al comparar las distribuciones de tamaño del material antes y después de la impregnación con hierro (figura 4.83), se observa que esta técnica hace que haya una menor proporción de poros de 100\AA y en general el tamaño de los poros sea ligeramente inferior. Estos cambios se atribuyeron al depósito de partículas de hierro en el interior de los poros del carbón mesoporoso como consecuencia del proceso de impregnación.

**Figura 4.83. Distribución de tamaño de poro en el carbón mesoporoso de referencia MCSG60 antes y después de su impregnación con hierro (MCSG60Fe).**

4.2.8.2. Eliminación de azul de metileno con MCSG60Fe.

4.2.8.2.1. Cinética.

En la figura 4.84 se muestran los resultados obtenidos al realizar el estudio de la cinética de adsorción sobre el carbón mesoporoso impregnado con hierro MCSG60Fe. En ella se observa que se trata de un proceso muy rápido donde el equilibrio se alcanza en menos de 2 horas. Esto es debido a que el tamaño de poro del material sigue siendo mucho mayor que el de la molécula de azul de metileno después de la impregnación, ya que se trata de un material fundamentalmente mesoporoso y con una distribución relativamente estrecha y centrada en 80 Å, tal y como se aprecia en la figura 4.84. Por tanto, las limitaciones a la difusión del colorante en el interior de los poros del material se pueden considerar despreciables. Como tiempo de operación se seleccionó 48 horas para todos los experimentos, garantizándose siempre condiciones de equilibrio.

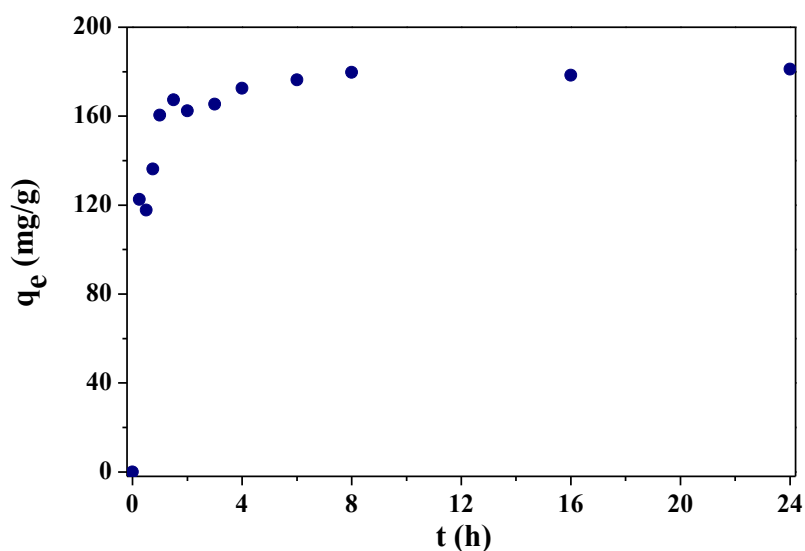


Figura 4.84. Cinética de eliminación de MB con MCSG60Fe.

$C_0 = 100 \text{ mg/L}$; $V = 100 \text{ mL}$; $\text{pH} = 7$; $T \approx 20^\circ\text{C}$, $w = 0,01\text{g}$.

4.2.8.2.2. Influencia del pH.

Los resultados obtenidos al estudiar la influencia del pH en la eliminación de azul de metileno mediante el carbón mesoporoso impregnado con hierro MCSG60Fe se muestran en la figura 4.85. En ella se aprecia que el pH tiene una enorme influencia en la capacidad de eliminación del material, estando mucho más favorecida a pH ácido. Del mismo que en el caso del carbón MCSG60 y por idénticos motivos, existe una fuerte discrepancia entre el valor del pH inicial y el pH final en todos los experimentos excepto los realizados a pH = 3 (figura 4.43).

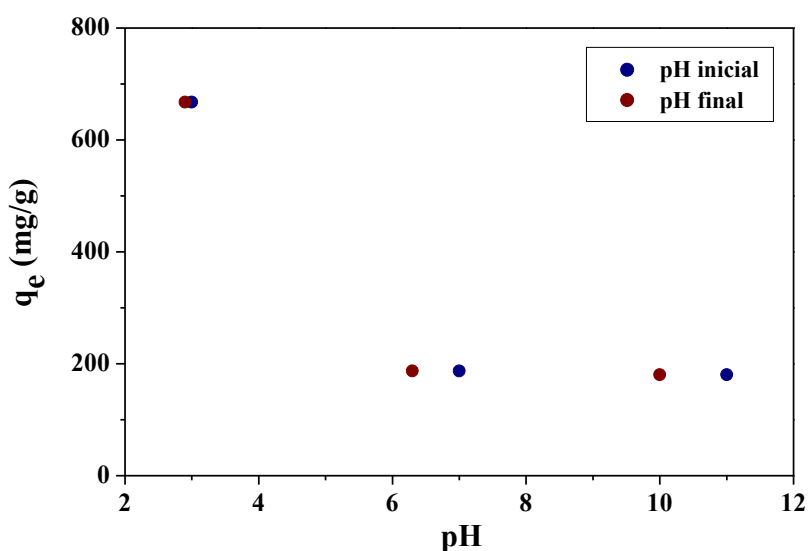


Figura 4.85. Influencia del pH en la eliminación de MB con MCSG60Fe.

$C_0 = 100$ mg/L; $V = 200$ mL; $pH = 7$; $t = 48$ h; $T \approx 20^\circ\text{C}$; $w = 0,01$ g.

En la figura 4.85 se aprecia que la capacidad de adsorción del material sintetizado apenas varía entre valores de pH neutros y pH básicos. Esto concuerda con los resultados obtenidos anteriormente al estudiar la influencia del pH en la capacidad de adsorción de azul de metileno sobre el carbón de referencia MCSG60 (figura 4.43), donde se observó que esta variable no afectaba de forma significativa al proceso de adsorción. Sin embargo, a pH ácidos se observó un fuerte incremento en la capacidad de adsorción en el carbón impregnado con hierro.

Este comportamiento es consecuencia de que a valores de pH ácidos la presencia de hierro soportado sobre el carbón mesoporoso y la elevada concentración de protones (valores de pH muy ácidos) favorecen la formación de radicales hidroxilo en el medio que oxidan las moléculas de azul de metileno (Castro, 2009). Por tanto, y teniendo en cuenta que la capacidad de adsorción del material no debe variar en función del pH (figura 4.43), los resultados obtenidos a $\text{pH} = 3$ se corresponderán a la suma de dos procesos: adsorción ($q_e \approx 190 \text{ mg/g}$) y oxidación húmeda ($q_{ox} \approx 500 \text{ mg/g}$). Para englobar ambos procesos se empleará a partir de ahora el término capacidad de eliminación ($q_{el} = q_e + q_{ox}$). De esta forma, en el estudio de la influencia del pH ha quedado evidenciado que el material impregnado con hierro posee una capacidad de eliminación de azul de metileno muy superior a pH ácido. Por este motivo, los siguientes experimentos con MCSG60Fe se llevaron a cabo en $\text{pH} = 3$. Además, y puesto que el proceso que contribuye en mayor proporción es la oxidación, en los estudios posteriores la variable de referencia fue el porcentaje de eliminación respecto a la cantidad inicial de colorante y no la capacidad de adsorción.

4.2.8.2.3. *Influencia de la masa de MCSG60Fe.*

Se llevaron a cabo experimentos variando la cantidad de carbón añadido al agua coloreada para determinar la relación entre esta variable y la cantidad de colorante eliminado. Se realizaron los experimentos a pH ácido ($\text{pH} \approx 3$) y con un tiempo de operación de 24 horas. De esta forma se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 4.86, donde se observa la variación del porcentaje de eliminación del colorante en función de la masa de catalizador empleado.

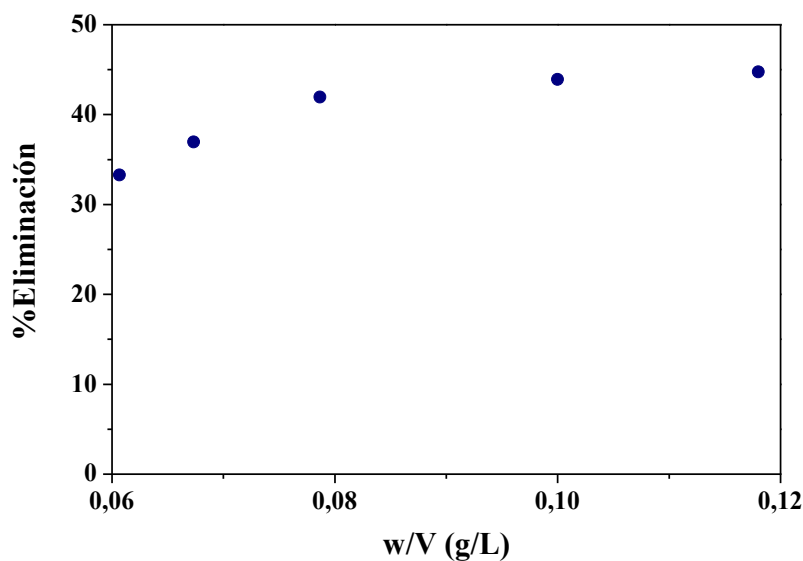


Figura 4.86. Influencia de la masa de MCSG60Fe en la eliminación de MB.

$C_0 = 100 \text{ mg/L}$; $V = 150 \text{ mL}$; $\text{pH} = 3$; $t = 48 \text{ h}$; $T \approx 20^\circ \text{C}$; $w = 0,01 - 0,02 \text{ g}$.

En la figura 4.86 se aprecia que al incrementarse la cantidad de carbón añadida se produce un aumento del porcentaje de eliminación de colorante, como consecuencia del aumento de la actividad catalítica y la mayor adsorción de colorante. Sin embargo, este aumento se vuelve menos acusado según aumenta la cantidad de catalizador, hasta prácticamente alcanzarse un máximo en el entorno del 45%. De esta forma, si se refiere la cantidad eliminada de colorante a la masa de catalizador, como se hizo en los anteriores apartados de este estudio donde se estudiaron fenómenos de adsorción, se observa un fuerte descenso de la capacidad de eliminación del material al incrementarse la cantidad añadida (desde 500mg/g hasta 200mg/g).

4.2.8.3. Eliminación de azul de metileno con MCSG60Fe y H₂O₂.

Los estudios anteriores han evidenciado que el carbón mesoporoso impregnado con hierro MCSG60Fe presenta un elevado potencial para su utilización en procesos de oxidación húmeda de colorantes. En este sentido, los procesos de oxidación Fenton con peróxido de hidrógeno han demostrado una alta eficacia para la eliminación de colorantes con materiales carbonosos impregnados con hierro (Castro, 2009). Por ello, a continuación se llevó a cabo el estudio de procesos heterogéneos de oxidación Fenton con peróxido de hidrógeno y el carbón mesoporoso impregnado con hierro. En ellos se han analizado la cinética del proceso y la influencia de distintas variables: pH, concentración de peróxido de hidrógeno y masa de catalizador.

4.2.8.3.1. Estudios preliminares.

Para fijar las condiciones de trabajo y determinar el potencial del material en oxidación húmeda, se llevaron a cabo varios experimentos preliminares. En primer lugar se estimó el tiempo de operación requerido mediante la comparación de los resultados obtenidos empleando las mismas condiciones en dos experimentos a distintos tiempos operación: 48 horas y 1 semana. Los resultados se muestran en la tabla 4.44 e indicaron que se trataba de un proceso lento donde se debe fijar un tiempo de operación de al menos una semana.

Tabla 4.44. Estudio preliminar de la cinética de la oxidación de MB con MCSG60Fe y H₂O₂.

$C_0 = 80 \text{ mg/L}$; $V = 200\text{mL}$; $\text{pH} = 1$; $T \approx 20^\circ\text{C}$; $w = 0,01\text{g}$; $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4\text{mL}$.

Tiempo	%Eliminación	C_{Fe} (mg/L)
48h	73	0,1
1sem	100	0,2

También es importante destacar que la concentración de hierro en el efluente (lixiviado) es muy baja (C_{Fe}), encontrándose por debajo del límite legal (2mg/L), tal y como se muestran en los resultados de la tabla 4.44, y que se obtuvieron por complexiometría. Por tanto, el catalizador empleado permite reducir con eficacia la presencia de azul de metileno en aguas residuales sin generar problemas medioambientales derivados de la lixiviación de hierro. De esta forma, en este experimento preliminar ha quedado demostrado el potencial del material sintetizado como catalizador en procesos de oxidación Fenton para la eliminación de colorantes.

Una vez seleccionado el tiempo de operación (1 semana) se llevaron a cabo experimentos con distintos volúmenes y concentraciones de MB para estudiar el potencial del material en el tratamiento de efluentes de baja concentración. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.45 donde se puede apreciar que en todos los casos se eliminó por completo el color de las muestras, alcanzándose capacidades de eliminación de 2 g/g. Además, la concentración de hierro en el efluente fue siempre muy inferior al límite legal, por lo que ha quedado demostrado el potencial del catalizador sintetizado para el tratamiento de efluentes coloreados de distinta concentración y volumen.

Tabla 4.45. Oxidación de disoluciones de MB con distintos volúmenes y concentraciones empleando MCSG60Fe y H_2O_2 ($pH = 1$; $T \approx 20^\circ C$; $w = 0,01g$; $V_{H_2O_2} = 4mL$).

V (mL)	C_0 (mg/L)	%Eliminación	C_{Fe} (mg/L)
200	100	100	0,3
400	50	100	0,2
800	25	100	0,4

A continuación, se llevaron a cabo experimentos variando la cantidad de peróxido de hidrógeno para reducir su consumo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.46 donde se aprecia que empleando sólo 2mL/L ya se alcanza la completa eliminación del colorante, sin existir una diferencia significativa en la concentración respecto al experimento donde se empleó el triple (6mL/L). Por lo tanto, es posible trabajar con muy bajos consumos de reactivo ($10mL_{H_2O_2}/g_{colorante} - 0,1L_{H_2O_2}/L_{disolución}$).

Tabla 4.46. Oxidación de MB con MCSG60-Fe y distintas cantidades de H₂O₂.**C₀ = 100 mg/L; V = 200mL; pH = 1; T ≈ 20°C; w = 0,01g.**

V _{H₂O₂} (mL)	%Eliminación	C _{Fe} (mg/L)
2	100	0,3
4	100	0,2
6	100	0,3

4.2.8.3.2. Cinética.

En la figura 4.87 se muestran los resultados obtenidos al estudiar la cinética de proceso de oxidación Fenton del azul de metileno empleando el carbón mesoporoso impregnado con hierro MCSG60Fe y peróxido de hidrógeno. En la figura 4.87 se aprecia que se trata de un proceso lento donde hace falta al menos 48 horas para que se alcance el equilibrio, confirmando los resultados obtenidos en los estudios preliminares. Como tiempo de operación se seleccionó 120 horas para garantizar que en todos los experimentos se alcanzar condiciones de equilibrio.

Los resultados obtenidos además muestran que al tratar un 1L de una disolución de 120 mg/L de azul de metileno se llegó a alcanzar un porcentaje de eliminación superior al 50% en un tiempo moderado y con una escasa cantidad de catalizador (0,01g). Esto supone una capacidad de eliminación de 7mg/g, un valor 30 veces superior a la del carbón de referencia MCSG60 y 10 veces superior al material empleado (MCSG60Fe) sin peróxido de hidrógeno.

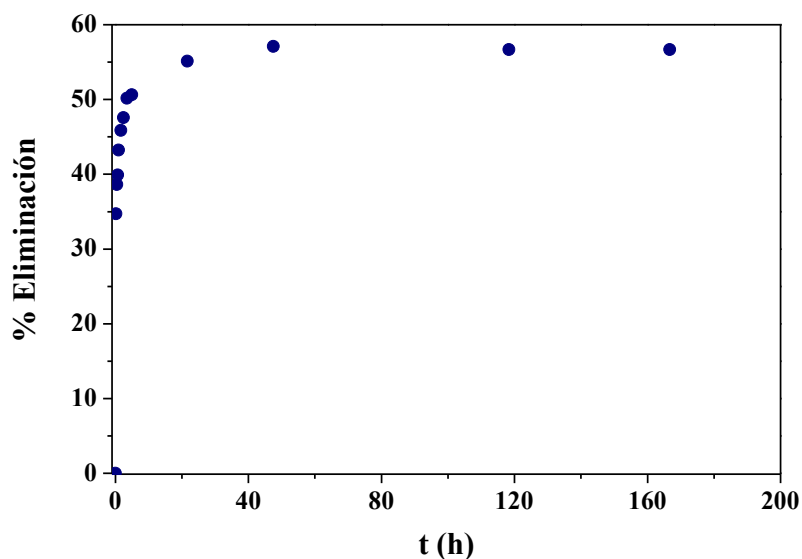


Figura 4.87. Cinética de eliminación de MB con MCSG60Fe + H₂O₂.

$C_0 = 120 \text{ mg/L}$; $V = 1000\text{mL}$; $\text{pH} = 3$; $T \approx 20^\circ\text{C}$; $w = 0,01\text{g}$; $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4\text{mL}$.

4.2.8.3.3. Influencia del pH.

En la figura 4.88 se muestran los resultados obtenidos al analizar la influencia del pH del medio en la eliminación del colorante con el carbón impregnado con hierro MCSG60Fe añadiendo peróxido de hidrógeno al medio de reacción. En ella se aprecia que el pH tiene una gran influencia en la oxidación del azul de metileno y ésta está mucho más favorecida a pH ácido. El motivo, ya mencionado en apartados anteriores de este estudio, es que a pH ácidos se favorece la formación de radicales hidroxilo que oxidan el colorante. De esta forma, fue posible alcanzar capacidades de eliminación de hasta 7,5 g/g cuando se trabajó a $\text{pH} = 3$, muy superiores a las obtenidas en todos los apartados anteriores de este estudio, lo que demuestra que la presencia de peróxido de hidrógeno en el medio resulta crucial en el proceso de oxidación del colorante.

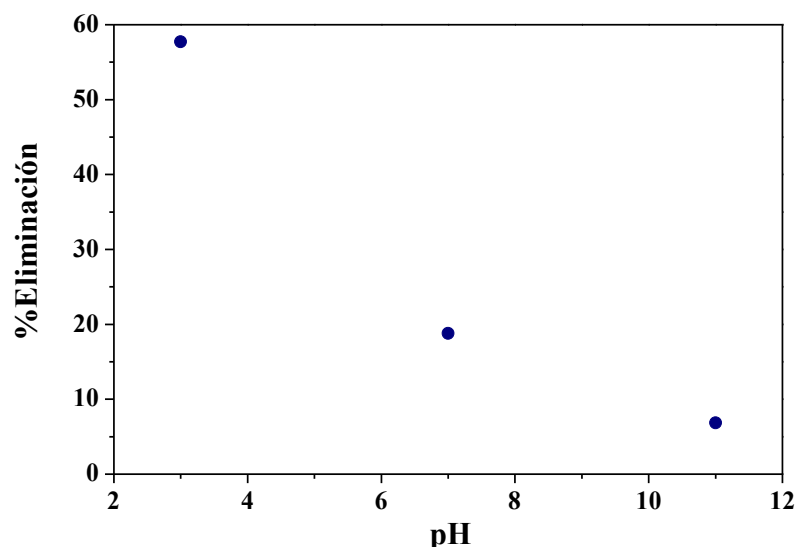


Figura 4.88. Influencia del pH en eliminación de MB con MCSG60Fe+H₂O₂.

$C_0 = 120 \text{ mg/L}$; $V = 1000 \text{ mL}$; $t = 120 \text{ h}$; $T \approx 20^\circ \text{C}$; $w = 0,01 \text{ g}$; $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4 \text{ mL}$.

4.2.8.3.4. Influencia cantidad de H₂O₂.

Con el objetivo de reducir al mínimo el consumo de reactivos en el proceso de oxidación Fenton con el carbón impregnado con hierro MCSG60Fe, se llevaron a cabo experimentos con volúmenes decrecientes de peróxido de hidrógeno, hasta que se observó una disminución significativa de la eliminación de azul de metileno en el medio. Por motivos operativos, para facilitar la metodología de trabajo y reducir el consumo de colorante, los experimentos se llevaron a cabo a pH neutro. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.89 y confirman que, tal y como se observó en los estudios preliminares, la cantidad de peróxido de hidrógeno en el medio apenas tiene influencia por encima de un valor crítico. De esta forma, se determinó que con una concentración de peróxido de hidrógeno igual o superior a 0,5 mL/L se alcanza el máximo grado de eliminación del colorante (25%), que se corresponde con una capacidad de eliminación de 2,5 g/g a pH neutro.

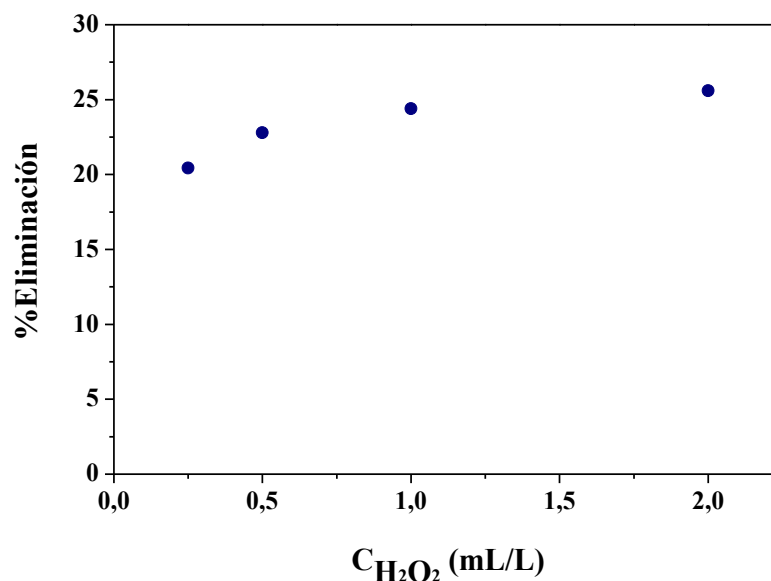


Figura 4.89. Influencia de la concentración de H_2O_2 en eliminación de MB con MCSG60Fe + H_2O_2 .

$C_0 = 120$ mg/L; $V = 1000$ mL; $t = 120$ h; $T \approx 20^\circ\text{C}$; $w = 0,01$ g; $\text{pH} = 7$.

4.2.8.3.5. Influencia de la masa de catalizador.

En la figura 4.90 se muestran los resultados obtenidos al analizar la influencia de la masa de catalizador en la eliminación del colorante con el carbón impregnado con hierro MCSG60Fe añadiendo peróxido de hidrógeno al medio de reacción. En ella se aprecia que con cualquiera de las masas empleadas se alcanza la eliminación completa del colorante en disolución. Esto es debido a que los experimentos se llevaron a cabo en las condiciones óptimas de operación, en las cuáles la actividad catalítica del material sintetizado es muy elevada. De esta forma, ha quedado probado que gracias al catalizador obtenido es posible tratar con una elevada eficacia efluentes coloreados de gran volumen (1L) y elevada concentración (100mg/L) con un escaso consumo de reactivos (4mL de H_2O_2) y siendo necesaria tan sólo una pequeña cantidad de catalizador (0,005g), alcanzándose una capacidad de eliminación muy elevada (23 g/g).

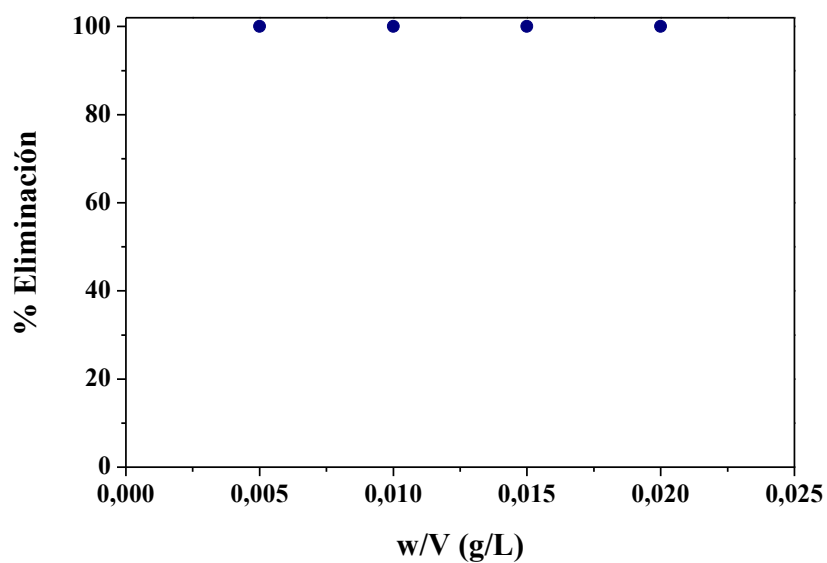


Figura 4.90. Influencia de la masa de MCSG60Fe en la eliminación de MB en presencia de H_2O_2 .
 $C_0 = 100 \text{ mg/L}$; $V = 1000\text{L}$; $\text{pH} = 1$; $t = 120\text{h}$; $T \approx 20^\circ\text{C}$; $w = 0,005 - 0,020\text{g}$.

5. CONCLUSIONES

En general se puede concluir que los carbones mesoporosos desordenados son adsorbentes muy eficaces y versátiles, ya que poseen una alta capacidad de adsorción para colorantes de diferente naturaleza y bajo muy distintas condiciones. En particular, de los resultados obtenidos en el estudio de la preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuáticos se deducen las siguientes conclusiones:

- ✓ Las fuerzas responsables del proceso de adsorción en los materiales silíceos son fuerzas electrostáticas, mientras que en los materiales carbonosos son las fuerzas de van der Waals las responsables del proceso de adsorción. Por este motivo, el pH influye mucho en la capacidad de adsorción de azul de metileno en los materiales silíceos mientras que su influencia en la adsorción en los materiales carbonosos es poco significativa.
- ✓ La cinética de los procesos de adsorción de azul de metileno sobre ambos materiales es rápida, de forma que el equilibrio se alcanzó en todos los casos en tiempos inferiores a 1h.
- ✓ La capacidad de adsorción en el intervalo de concentraciones de trabajo es mucho mayor en los materiales carbonosos ($q_e > 200\text{mg/g}$) que en los materiales silíceos ($q_e < 50\text{mg/g}$).
- ✓ En la adsorción de azul de metileno sobre materiales carbonosos se establece una gran afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. Por este motivo, las isothermas de adsorción obtenidas son de tipo H2 (clasificación de Giles) y la saturación del adsorbente a valores muy bajos de concentración ($C_e < 20\text{ mg/L}$). Esto no sucede en la adsorción de azul de metileno sobre los materiales silíceos, donde las isothermas se corresponden con el tipo L3.
- ✓ La fuerza iónica tiene una gran influencia en la capacidad de adsorción de los materiales silíceos, mientras que apenas afecta en la adsorción sobre materiales carbonosos.
- ✓ La adsorción de azul de metileno sobre materiales carbonosos en lecho fijo es también un proceso de alta eficacia y las condiciones más favorables de operación son bajo caudal ($0,06\text{L/h}$), gran longitud de lecho ($6,7\text{cm}$), baja concentración de entrada (8mg/L) y pequeño diámetro de columna ($0,4\text{cm}$).

- ✓ Los modelos de Thomas y de Yoon–Nelson permiten una predicción certera de los procesos de adsorción en lecho fijo de azul de metileno sobre carbones mesoporosos desordenados bajo distintas condiciones experimentales.
- ✓ En la adsorción de colorantes reactivos (*Naphthol Blue Black*, *Reactive Black 5* y *Remazol Brilliant Blue R*) sobre los carbones mesoporosos desordenados también se establece una fuerte afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, obteniéndose isothermas tipo H y elevadas capacidades de adsorción en los procesos en discontinuo (hasta 397 mg/g en el caso del *Remazol Brilliant Blue R*). Además, en la adsorción en lecho fijo los carbones mesoporosos también resultan altamente eficaces para la eliminación de colorantes reactivos.
- ✓ Las condiciones óptimas para la síntesis de carbones mesoporosos con una alta capacidad de adsorción de azul de metileno, elevada superficie específica y gran volumen de poro son trabajar con una plantilla de gel de sílice con un tamaño de poro medio de 150Å y un tamaño de partícula entre 420–730µm, en una sola etapa de impregnación con una relación másica sacarosa/sílice de 1 (mejor adsorbente) y realizar la carbonización a 600°C durante 15min (menor coste).
- ✓ La funcionalización de los carbones mesoporosos en fase gas permite incrementar la capacidad de adsorción de azul de metileno del material en casi un 40%, debido al aumento en la superficie específica del material y la mayor presencia de grupos carbonilos.
- ✓ Los procesos de oxidación húmeda permiten la regeneración del adsorbente, de forma que recupera hasta un 70% de la capacidad de adsorción. Además, si el material es impregnado con níquel mediante procesos de oxidación húmeda recupera por completo la capacidad inicial. De esta forma, el material obtenido impregnado con níquel presenta una alta eficacia para la eliminación de colorantes en procesos combinados de adsorción y oxidación húmeda, ya que es posible emplearlo en sucesivos tratamientos de aguas residuales sin menoscabo significativo de su capacidad de adsorción.

6. RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación se proponen las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- ✓ Analizar la influencia de la temperatura en la adsorción de azul de metileno sobre el carbón mesoporoso de referencia.
- ✓ Estudiar la adsorción en lecho fijo de azul de metileno sobre el carbón mesoporoso de referencia en las condiciones óptimas.
- ✓ Llevar a cabo la adsorción de azul de metileno en un lecho fijo a escala “*planta piloto*”, para tratar un caudal de efluente de 60 L/h.
- ✓ Analizar los procesos de adsorción en mezclas multicomponente sobre los carbones mesoporosos con colorantes de distinta naturaleza mezclados en distintas concentraciones y proporciones.
- ✓ Estudiar la adsorción de contaminantes en efluentes coloreados procedentes de distintas industrias textiles (*aguas reales*).
- ✓ Optimizar la síntesis del catalizador MCSG60Fe en cuanto al porcentaje de fase activa y dispersión de la misma sobre el carbón mesoporoso de referencia, para garantizar que todo el hierro depositado es catalíticamente activo.
- ✓ Estudiar la posibilidad de llevar a cabo ciclos de adsorción–desorción en lecho fijo, empleando en la oxidación temperaturas y presiones moderadas, y una corriente de oxígeno para favorecer los procesos de oxidación.
- ✓ Analizar las rutas de reacción, la composición y la toxicidad en las disoluciones obtenidas al someter efluentes coloreados a procesos de oxidación Fenton con los carbones mesoporos impregnados con hierro.

7. BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- Aboul-Kassim, T., & Simoneit, B. (2001). Sorption/Desorption of organic pollutants from complex mixtures: Modelling, kinetics, experimental techniques and transport parameters. In *The Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 169-242).
- Ahmad, A., & Hameed, B. (2010). Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 298–303.
- Aksu, Z., & Tezer, S. (2000). Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochemistry*, 36, 431–439.
- Alberghina, G., Bianchini, R., Fichera, M., & Fisichella, S. (2000). Dimerization of Cibacron Blue F3GA and other dyes: influence of salts and temperature. . *Dyes and Pigments*, 46, 129-137.
- Al-Degs. (2001). Sorption behaviour of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons. *Separation Science and Technology*, 36, 91-102.
- Al-Degs, Y., El-Barghouthi, M., El-Sheikh, A., & Walker, G. (2008). Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, 77, 16.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M., Allend, S., & Ahmad, M. (2000). Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, 34, 927.
- Al-Ghouti, M., Y. Salamh, J. L., Al-Laqtah, N., Walker, G., & Ahmad, M. (2010). Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 510–520.
- Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J., & Gaspard, S. (2009). Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1029-39.

- Alvarez, S., & A.B., F. (2004). Template synthesis of mesoporous carbons with tailorable pore size and porosity. *Carbon*, 42, 433–436.
- Andreozz, I., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53, 51-59.
- Andrzejewska, A., Krysztafkiewicz, A., & Jesionowski, T. (2007). Treatment of textile dye wastewater using modified silica. *Dyes and Pigments*, 75, 116-124.
- Annaduraja, G., Juangb, R., & Leea, D. (2002). Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate. *Advances in Environmental Research*, 6, 191-198.
- Asouhidou, D., Triantafyllidis, K., Lazaridis, N., & Matis, K. (2009). Adsorption of Remazol Red 3BS from aqueous solutions using APTES- and cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous silicas. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 346, 83-90.
- Asouhidou, D., Triantafyllidis, K., Lazaridis, N., Matis, K., Kim, S., & Pinnavaia, T. (2009). Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117, 257-267.
- Avena, M., Valenti, L., Pfaffen, V., & De Pauli, C. (2001). Methylene blue dimerization does not interfere in surface-area measurements of kaolinite and soils. *Clays and Clay Minerals*, 49, 168-173.
- Babić, B., Milonjić, S., Polovina, M., & Kaludierović, B. (1999). Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, 37, 477–481.
- Bagshaw, S., Prouzet, E., & Pinnavaia, T. (1995). Modification of mesoporous silicate pore morphology. *Science*, 1242.
- Bayramoglu, G., Altintas, B., & Arica, M. (2009). Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, 152, 339-346.

- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., . . . Schlenker, J. L. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114, 10834.
- Bergmann, K. O. (1963). A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer and complexes with montmorillonite. *Journal of Physical Chemistry* 67 , 2169-2177.
- Castro, C., Guerreiro, M., Oliveira, L., Gonçalves, M., & Anastácio, A. (2009). Nazzarroc, M.; Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. *Applied Catalysis A: General*, 368, 53–58.
- Cestari, A., Vieira, E., Vieira, G., & Almeida, L. (2007). Aggregation and adsorption of reactive dyes in the presence of an anionic surfactant on mesoporous aminopropyl silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309, 402-411.
- Chen, Z., Zhou, L., Zhang, F., Yu, C., & Wei, Z. (2012). Multicarboxylic hyperbranched polyglycerol modified SBA-15 for the adsorption of cationic dyes and copper ions from aqueous media. *Applied Surface Science*, 258, 5291–5298.
- Chern, J., & Chien, Y. (2002). Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. *Water Research*, 36, 647-655.
- Choy, K., McKay, G., & Porter, J. (1999). Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 57-71.
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97, 1061.
- Derylo-Marczewska, A., Marczewski, A., Winter, S., & Sternik, D. (2010). Studies of adsorption equilibria and kinetics in the systems: Aqueous solution of dyes–mesoporous carbons. *Applied Surface Science*, 256, 5164–5170.
- Deryo-Marczewska, A. (1993). Theory of ion-pair reversed-phase liquid chromatography on energetically heterogeneous solid surfaces. *Langmuir*, 9, 2344.

Dhaouadi, A., Monser, L., & Adhoum, L. (2010). Removal of rotenone insecticide by adsorption onto chemically modified activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 692-699.

Do, D. (1998). Series on chemical engineering. In *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Londres: Imperial College Press.

Dogan, M. (2006). Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 124, 89-101.

Dong, X., Fu, J., Xiong, X., & Chen, C. (2011). Preparation of hydrophilic mesoporous carbon and its application in dye adsorption. *Materials Letters*, 65, 15-16.

Dong, Y., Lin, H., & Qu, F. (2012). Synthesis of ferromagnetic ordered mesoporous carbons for bulky dye molecules adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 194, 169-177.

Dong, Y., Pappu, S., & Zhi, X. (1998). Detection of Local Density Distribution of Isolated Silanol Groups on Planar Silica Surfaces Using Nonlinear Optical Molecular Probes. *Analytical Chemistry*, 70, 4730-4735.

Duarte, F., Maldonado-Hódarb, F., & Madeiraa, L. (2013). New insight about orange II elimination by characterization of spent activated carbon/Fe Fenton-like catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 264-272.

Easton, J. (1995). *Colour in dyehouse effluent*, Society of Dyers and Colourists. Bradford: P. Cooper.

El Qada, E. N., Allen, S., & Walker, G. (2008). Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 135, 174-184.

El-Sayed, M., & Chase, H. (2010). Simulation of the breakthrough curves for the adsorption of α -lactalbumin and β -lactoglobulin to SP Sepharose FF cation-exchanger. *Biochemical Engineering Journal*, 49, 221-228.

Faria, P., Órfão, J., & Pereira, M. (2004). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research*, 38, 2043-2052.

Fierro, V., Torne-Fernandez, V., & Celzard, A. (2006). Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: synthesis and textural characterisation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 92, 243–250.

Fuertes, A., & Nevskaya, D. (2003). Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructured silica as template. *Microporous and Mesoporous Materials*, 62, 177.

Fuertes, A., & Nevskaya, D. (2003). Template synthesis of mesoporous carbons from mesostructured silica by vapor deposition polymerisation. *Journal of Materials Chemistry*, 13, 1843.

Germán-Heins, J., & Flury, M. (2000). Sorption of Brilliant Blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength. *Geoderma*, 97, 87-101.

Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Journal of the Chemical Society*, 3973-3993.

Gómez, J., Romero, M., Fernández, T., & Díez, E. (2012). Immobilization of β -glucosidase in fixed bed reactor and evaluation of the enzymatic activity. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 35, 1399-405.

Grzyb, B., Hildenbrand, C., Berthon-Fabry, S., Bégin, D., Job, N., Rigacci, A., & Achard, P. (2010). Functionalisation and chemical characterisation of cellulose-derived carbon aerogels. *Carbon*, 48, 2297-2307.

Gu, Z., Fang, J., & Deng, B. (2005). Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal. *Environmental Science and Technology*, 39, 3833-43.

Guo, D., Shi, Q., He, B., & Yuan, X. (2011). Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1788–1793.

Guo, Y., Yang, S., Fu, W., Qi, J., & Li, R. (2003). Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. *Dyes and Pigments*, 56, 219-229.

Gupta, & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *Journal of environmental management*, 90, 2313-2342.

Gupta, V., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., & Nayak, A. (2011). . A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 891-901.

Hamdaouia, O., & Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 381–39.

Han, S., Sohn, K., & Hyeon, T. (2000). Fabrication of new nanoporous carbons through silica templates and their application to the adsorption of bulky dyes. *Chemistry of Materials*, 12, 3337–3341.

Hao, G., Li, W., Wang, S., Zhang, S., & Lu, A. (2010). Tubular structured ordered mesoporous carbon as an efficient sorbent for the removal of dyes from aqueous solutions. *Carbon*, 48, 3330-3339.

Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99, 225-243.

Hu, H., Lu, X., Wang, F., He, J., Li, J., & Fan, M. (2011). Activated carbon based selective purification of medical grade NO starting from arc discharge method. *Carbon*, 49, 2197-2205.

Huanga, C., Changa, K., Oua, H., Chiangb, Y., Changc, E., & Wang, C. (2011). Characterization and application of Ti-containing mesoporous silica for dye removal with synergistic effect of coupled adsorption and photocatalytic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1174-1182.

Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes. Chemistry, Properties, Applications*. . Weinheim: WILEY-VCH.

- Kannan, N., & Sundaram, M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments* , 51.
- Karaca. (2008). Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 376-382.
- Kawashima, D., Aihara, T., Kobayashi, Y., Kyotani, T., & Tomita, A. (2000). *Chemistry of Materials* , 12, 3397.
- Knox, J. H., Unger, K., & Mueller, H. (1983). Prospects for Carbon ss Packing Material in High-Performance Liquid-Chromatography. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 6, 1.
- Kyotani, T. (2000). Control of pore structure in carbon. *Carbon*, 38, 269-286.
- Kyotani, T., Tsai, L. F., & Tomita, A. (1995). Preparation of ultrafine carbon tubes in nanochannels of an anodic aluminum oxide film. *Chemistry of Materials* , 7, 1427.
- Lee, J., Sohn, K., & Hyeon, T. (2001). Fabrication of Novel Mesocellular Carbon Foams with Uniform Ultralarge Mesopores. *Journal of the American Chemical Society* , 123, 5146.
- Léonard, A. J. (2005). Suitability of convective air drying for the production of porous resorcinol-formaldehyde and carbon xerogels. *Carbon*, 43, 1808-1811.
- Li, H., Sakamoto, Y., Li, Y., Terasaki, O., Thommes, M., & Che, S. (2006). Synthesis of carbon replicas of SBA-1 and SBA-7 mesoporous silicas. *Microporous and Mesoporous Materials*, 95, 193-199.
- Li, Z. J., & Jaroniec, M. (2001). Colloidal Imprinting: A Novel Approach to the Synthesis of Mesoporous Carbons. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 9208.
- Lin, L., Zhai, S., Xiao, Z., Song, Y., An, Q., & Song, S. (2013). Dye adsorption of mesoporous activated carbon produced from NaOH pre-treated rice husks. *Bioresource Technology*.

- Lorenc-Grabowska, E., & Gryglewicz, G. (2007). Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon . *Dyes and Pigments*, 74, 34-40.
- Machado, F., Bergmann, C., Fernandes, T., Lima, E., Royer, B., Calvete, T., & Fagan, S. (2011). Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1122-1131.
- Mahmoodi, N. (2011). Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, 268, 117-125.
- Mansilla, H., Lizama, C., Gutarra, A., & Rodríguez, J. (2001). Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. In *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea* (pp. 60-84). La Plata: Red CYTED.
- Matos, I., Fernandes, S., Guerreiro, L., Barata, S., Ramos, A., Vital, J., & Fonseca, I. (2006). The effect of surfactants on the porosity of carbon xerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 92, 38-46.
- McMullan, G., & col. (2001). Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56, 81-87.
- Menéndez, J., & Martín-Gullón, I. (2006). Interface science and technology series. In T. Bandoz, *Types of carbon adsorbents and their production - Activated carbon surfaces in environmental remediation* (pp. 1-48). Elsevier.
- Mestanza, M. (2012). *Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas coloreadas*. Madrid: UCM.
- Metcalf, & Eddy. (n.d.). *Water Reuse: Issues, Technologies and Applications*. 2007: McGrawHill .
- Mishra, A., Arockiadoss, T., & Ramaprabhu, S. (2010). Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 162, 1026-1034.

- Mizuho, H., Naohito, K., Takeo, N., Matsumoto, K., Kabayama, M., Tamura, T., & Tanada, S. (2002). Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 254, 17–22.
- Najm. (1991). Using powdered activated carbon: a critical review. *Journal of the American Water Works Association*, 83, 65-76.
- Namasivayam, C., Radhika, R., & Suba, S. (2001). Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. *Waste Manage*, 21, 381.
- Newcombe, G., & Drikas, M. (1997). Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and nonelectrostatic effects. *Carbon*, 35, 1239-1250.
- O'Neill, C., Hawkes, F., Loureno, N., Pinheiro, H., & W., D. (1999). Color in textile effluent source, measurement discharge content and simulation: A rev. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1009-1018.
- Oh, S., Yoo, D., Shin, Y., Kim, H., Kim, H., Chung, Y., . . . Youk, J. (2005). Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 340, 2376-2391.
- Ovejero, G., Rodríguez, A., Vallet, A., Willerich, S., & García, J. (2012). Application of Ni supported over mixed Mg–Al oxides to crystal violet wet air oxidation: The role of the reaction conditions and the catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111, 586–594.
- Ozaki, J., Ohizumi, W., Endo, N., Oya, A., Yoshida, S., Iizuka, T., . . . Linares-Solano, A. (1997). Preparation of platinum loaded carbon fiber by using a polymer blend. *Carbon*, 35, 1676-1677.
- Park, S. H., McClain, S., Tian, Z. R., Suib, S. L., & Karwacki, C. (1997). Surface and Bulk Measurements of Metals Deposited on Activated Carbon. *Chemistry of Materials*, 9, 176-183.
- Pekala, R., & Fricke, J. (2001). *Organic Aerogels*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Oxford: K.H.J. Buschow, y col., Editors. Elsevier.

- Pierce, L. y. (1993). *The printing ink*. Manua: Blueprint.
- Qin, Q., Ma, J., & Liu, K. (2007). Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution by MCM-41. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315, 80.
- Qu, G., Li, J., Wu, Y., & Li, G. L. (2009). Regeneration of acid orange 7-exhausted granular activated carbon with dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*, 146, 168-173.
- Reife, A., & Freeman, H. S. (1994). *Environmental chemistry of dyes and pigments*. New York: Wiley and sons.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247.
- Rodriguez, A., Garcia, J., Ovejero, G., & Mestanza, M. (2009). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1311-1320.
- Ryoo, R., Joo, S. H., & Jun, S. (1999). Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 7743.
- Ryoo, R., Joo, S., Jun, S., Tsubakiyama, T., & Terasaki, O. (2001). Ordered mesoporous carbon molecular sieves by templated synthesis: the structural varieties. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135, 150.
- Samiey, B., & Toosi, A. (2010). Adsorption of malachite green on silica gel: Effects of NaCl, pH and 2-propanol. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 739-745.
- ShamsiJazeyi, H., & Kaghazchi, T. (2010). Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 852-858.
- Shimoyama, Y., Ogata, Y., Ishibashi, R., & Iwai, Y. (2010). Drying processes for preparation of titania aerogel using supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 1427-1431.

- Tamai, H., Kataoka, Y., Nishiyama, F., & Yasuda, H. (2000). Characteristics and catalytic activity of carbons obtained from pitch containing noble metal complexes. *Carbon*, 38, 899-906.
- Tamai, H., Yoshida, T., Sasaki, M., & Yasuda, H. (1999). Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yttrium complex. *Carbon*, 37, 983-989.
- Tamon, H., Ishizaka, H., Yamamoto, T., & Suzuki, T. (1999). Preparation of mesoporous carbon by freeze drying. *Carbon*, 37, 2049-2055.
- Tian, Y., Wang, X., & Pan, Y. (2012). Simple synthesis of Ni-containing ordered mesoporous carbons and their adsorption/desorption of methylene orange. *Journal of Hazardous Materials*, 214, 361-368.
- Tseng, R., & Tseng, S. (2005). Pore structure and adsorption performance of the KOH activated carbons prepared from corncob. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 428-437.
- UNESCO. (2006). UN World Water Development Report 2. In UNESCO, *World water assessment programme* (p. 279). New York: Berghahn Books.
- UNIÓN, E. P. (2008). DIRECTIVA 2008/1/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L24/8-L24/29.
- Vieira, M., Gimenes, M., & Da Silva, M. (2009). Modelling of the process of adsorption of nickel in bentonite clay. *Chemical Engineering Transactions*, 17, 421-427.
- Vincent, M., Alvarez, S., & Zaragoza, J. (2006). *Química Industrial Organica*. Valencia: Editorial de la UPV.
- Wang, & Li. (2006). Structure directed reversible adsorption of organic dye on mesoporous silica in aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 97, 21-26.

- Wang, L., Lin, S., Lin, K., Yin, C., Liang, D., Di, Y., . . . Xiao, F. (2005). A facile synthesis of highly ordered mesoporous carbon monolith with mechanically stable mesostructure and superior conductivity from SBA-15 powder. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85, 136-142.
- Wang, S., & Zhu, Z. (2007). Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments*, 75, 306-314.
- Wang, S., Zhu, Z., Coomes, A., Lu, G., & Haghseresht, F. (2005). The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 440-446.
- Wanga, D., Lia, F., Lub, G., & Chenga, H. (2008). Synthesis and dye separation performance of ferromagnetic hierarchical porous carbon,. *Carbon*, 46, 1593-1599.
- Weber. (1970). Physicochemical treatment of wastewater. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 42, 83-89.
- Woolard, C., Strong, J., & Erasmus, C. (2002). Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams. *Applied Geochemistry*, 17, 1159-1164.
- Yan, C., Wang, C., Yao, J., Zhang, L., & Liu, X. (2009). Adsorption of methylene blue on mesoporous carbons prepared using acid- and alkaline-treated zeolite X as the template. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 333, 115-119.
- Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., & Kato, C. (1990). The preparation of alkylmethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin Chemical Society Japan*, 63, 988-992.
- Yang, R. (2003). *Adsorbents: fundamentals and applications*. Amsterdam: Elsevier.
- Yang, X., & Al-Duri, B. (2001). Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon, *Chem. Eng. J.* 83 (2001) 15 – 23. *Chemical Engineering Journal*, 83, 15-23.

- Yuan, X., Zhuo, S., Xing, W., Cui, H., Dai, X., Liu, X., & Yan, Z. (2007). Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons. . *Journal of Colloid And Interface Science*, 310.
- Yukselena, Y., & Kaya, A. (2008). Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Engineering Geology*, 102, 38–45.
- Yusof, N., & Ismail, A. (2012). Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: a review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 1-13.
- Zhao, D., Feng, J. L., Huo, Q. S., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). *Science*, 279, 548.
- Zhao, M., Tang, Z., & Liu, P. (2008). vermiculite, Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 43-51.
- Zollinger, H. (2003). *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Zürich: VHCA; WILEY-VCH.

8. ANEXOS

PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.

En primer lugar se calcula la concentración de colorante en disolución antes y después de la adsorción (C_e y C_0) empleando el espectrofotómetro y la ecuación de calibrado. Por ejemplo, para el azul de metileno la ecuación de calibrado:

$$C \text{ (mg/L)} = 7,623 \cdot \text{Abs (ua)} + 0,615.$$

A continuación, se determina la capacidad de adsorción del material (q_e) en cada experimento a partir del volumen de disolución (V , en L), la masa de adsorbente (w , en g) y las concentración de colorante antes y después de la adsorción (C_e y C_0 , en mg/L), empleando la ecuación siguiente:

$$q_e = (C_0 - C_f) \cdot V / w$$

A modo de *ejemplo* se muestran los cálculos para un experimento de adsorción de MB sobre MCSG60. En este experimento la muestra inicial sufre una dilución 1:10 y la muestra final una dilución 1:5 antes de medirse su concentración para que no se sature la señal espectrofotómetro.

$$\text{Abs inicial} = 2,251 \rightarrow C_0 = 198 \text{ mg/L.}$$

$$\text{Abs final} = 1,823 \rightarrow C_e = 81 \text{ mg/L.}$$

$$w \text{ (g)} = 0,0154 \text{ g; } V = 25 \text{ mL} \rightarrow q_e = 189 \text{ mg/L}$$

***Nota:** El procedimiento de cálculo para determinar la capacidad de eliminación en los experimentos de oxidación húmeda se realizó de manera análoga, tomando también como referencia la masa de material empleada.

ESTUDIOS DE REPRODUCIBILIDAD.

Tabla 8.1. Reproducibilidad de los análisis de adsorción – desorción de N₂.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_{poro} (cm ³ /g)	$d_{\text{poro, medio}}$ (Å)
MCSG60a	675	1,36	79
MCSG60b	708	1,45	80
MCSG60c	653	1,36	81

Tabla 8.2. Reproducibilidad de los experimentos de adsorción de MB sobre MCSG60.

V (mL)	q_e (mg/g)	q_e , media (mg/g)	Desviación : s^2 (cm ³ /g)
25	211	209	5
	215		
	209		
	205		
	203		
10	209	207	3
	208		
	203		
	207		
	209		

Tabla 8.3. Reproducibilidad de la síntesis de SBA–15 (38°C).

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_{poro} (cm ³ /g)	$d_{\text{poro, medio}}$ (Å)
A	652	1,00	60
B	676	0,99	57
C	678	1,00	58
D	684	1,04	59
E	658	1,02	60
MEZCLA	679	0,99	57

Tabla 8.4. Reproducibilidad de la síntesis del carbón MCSG60.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	$d_{\text{poro, medio}}$ (\AA)
V1	607	1,16	74
V2	624	1,12	80
V3	665	1,38	80
MEZCLA	651	1,35	81

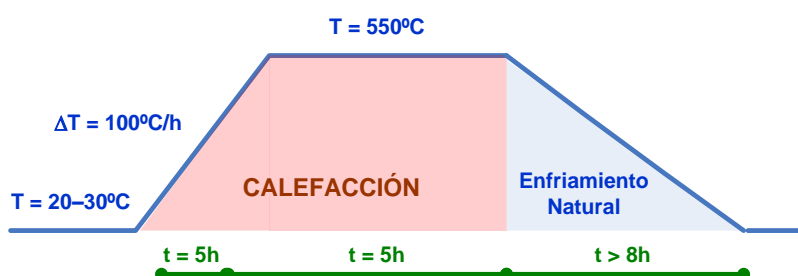
Tabla 8.5. Reproducibilidad de la impregnación con hierro del MCSG60.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	$d_{\text{poro, medio}}$ (\AA)	% en peso Fe
MCFel	649	1,18	62	3,1
MCFel	614	0,94	60	2,8
MCFel	603	0,95	61	2,7
MEZCLA	635	1,01	62	3,0

PROCEDIMIENTOS DE SÍNTESIS DETALLADOS

SBA-15

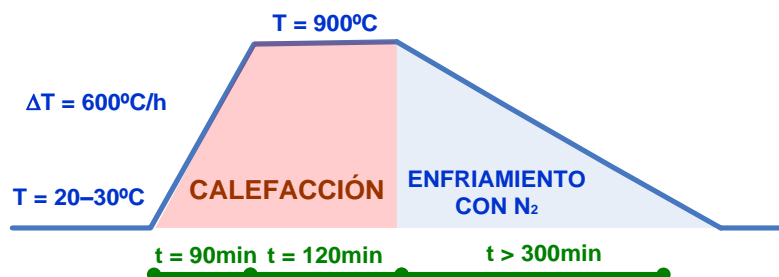
- 1) **Adición:** se añaden primero 4g de Pluronic P-123 en la parte inferior de un frasco autoclavable, y sobre estos 96,5g de H₂O y 23,7g de HCl al 37% (peso), ambos en forma de película por las paredes.
- 2) **Agitación:** se introduce un agitador magnético en el frasco autoclavable y se somete la disolución a agitación en placa durante 2 horas.
- 3) **Calefacción:** introduce el frasco autoclavable en un baño termostatzado a una temperatura de 40°C, dejando que se caliente durante un hora. Se mantiene agitada la muestra dentro del baño gracias a una placa agitadora. Para evitar la evaporación del agua de la mezcla se coloca encima del frasco el tampón pero sin enroscarlo para mantener la mezcla a presión ambiental.
- 4) **Adición:** se añaden 8,5g de TEOS gota a gota por las paredes del bote, mientras se mantiene una fuerte agitación y una temperatura estable y homogénea de 40°C gracias al baño termostatzado.
- 5) **Reacción:** se deja la mezcla en reacción durante 20 horas con agitación lenta.
- 6) **Envejecimiento:** se cierra el frasco autoclavable, para mantener la mezcla a presión autógena, y se introduce en la estufa a 100°C durante 24 horas.
- 7) **Filtración y secado:** se filtra y la lava con agua MilliQ la mezcla tres veces y se introduce en la estufa a 60°C durante 8 horas para secarla por completo.
- 8) **Calcinación:** se somete la muestra sólida a un programa de calcinación como el que se muestra en la figura, permaneciendo 5 horas a 500°C.



Programa de temperatura empleando en la calcinación de SBA-15.

MCSG60

- 1) **1ª Infiltración:** se añaden en un frasco autoclavable 30g de silica gel 60, 37,5g de sacarosa, 150mL de H₂O y 2mL de H₂SO₄ al 98% (peso). Se agita la mezcla durante 30 minutos para disolver la sacarosa.
- 2) **1ª Pre-carbonización:** se introduce la mezcla en la estufa de calefacción y se somete durante 6 h a 100°C y a continuación 6 horas a 150°C.
- 3) **2ª Infiltración:** se añaden al frasco 22,5g de sacarosa, 150mL de H₂O y 1,5mL de H₂SO₄ al 98% (peso) y se agita la mezcla durante 30 minutos para disolver la sacarosa.
- 4) **2ª Pre-carbonización:** se introduce la mezcla en la estufa de calefacción y se somete durante 6 h a 100°C y a continuación 6 horas a 150°C.
- 5) **Carbonización:** se extrae la muestra sólida del frasco autoclavable, se acondiciona su tamaño de partícula (< 500µm) y se deposita sobre cápsulas de porcelana. Se introducen dichas cápsulas en un horno de carbonización y se somete a la muestra en atmósfera inerte a un programa de la calefacción como el de la figura, permaneciendo durante 2 horas a 900°C.
- 6) **Eliminación de la plantilla:** se introduce la muestra carbonizada en un frasco de plástico y se añade una disolución de HF en agua al 25% (peso), con un volumen 4 veces mayor al volumen de muestra. Se mantiene durante 24 horas en contacto la muestra con la disolución, con agitación suave y a temperatura ambiente.
- 7) **Filtración, lavado y secado:** se elimina el sobrenadante de la disolución de HF en agua y se filtra la suspensión restante con la muestra. Esta se lava con etanol y luego con agua para eliminar los restos de ácido. Finalmente, se seca en la estufa a 60°C durante 8 horas.



Programa de temperatura empleando en la carbonización de MCSG60.

MCSG60Fe

- 1) **Adición:** se añaden en un frasco autoclavable 0,5g de FeCl_2 , 6mL de agua MilliQ y 1g de MCSG60.
- 2) **Agitación:** se mantiene la suspensión en agitación (100 rpm) durante 20h.
- 3) **pH ácido:** se añaden en total 8mL de NaClO durante un periodo de 8 horas, añadiendo suavemente 0,5mL cada media hora.
- 4) **Agitación:** se mantiene la suspensión en agitación (100 rpm) durante 72h.
- 5) **pH básico:** se añaden en total 16mL de una disolución de NaOH 2M durante un periodo de 80minutos, añadiendo 1mL cada 5min.
- 6) **Filtración, lavado y secado:** se filtra la suspensión y se lava con agua MilliQ hasta que el pH de la disolución tras el lavado es superior a 5. Finalmente, se seca en la estufa a 60°C durante 8 horas.